

SÉRIE A : N° 1536

N° D'ORDRE :

2402

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Blanche GREDY

Agrégée des Sciences Physiques

1^{re} THÈSE. — APPLICATIONS DE LA SPECTROGRAPHIE RAMAN A
L'ÉTUDE DE LA LIAISON ACÉTYLÉNIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 MARS 1935 devant la Commission d'examen

MM. R. LESPIEAU..... *Président.*

E. DARMOIS.....
G. DUPONT } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1935

SÉRIE A : N° 1536

N° D'ORDRE :

2402

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Blanche GREDY

Agrégée des Sciences Physiques

1^{re} THÈSE. — APPLICATIONS DE LA SPECTROGRAPHIE RAMAN A
L'ÉTUDE DE LA LIAISON ACÉTYLÉNIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1935 devant la Commission d'examen

MM. R. LESPIEAU..... *Président.*

E. DARMOIS.....

G. DUPONT } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du globe.

Professeurs honoraires	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
	Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			MOUTON.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	A. DEBIERNE.....	T Physique générale et Radioactivité.
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	A. DUFOUR.....	T Physique. P. C. B.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	A. GUILLIERMOND.	T Botanique. P. C. B.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	ROBERT-LÉVY....	Zoologie.
M. MOLLIARD.....	T Physiologie végétale.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
L. LAPICQUE.....	T Physiologie générale.	Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.
E. VESSIOT.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	M. FRÉCHET.....	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Charles FABRY....	T Enseignement de physique.	E. ESCLANGON....	T Astronomie.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
Léon BERTRAND..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
P. PORTIER.....	T Physiologie comparée.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	PAUTHENIER.....	Physique. P. C. B.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et théorie des transformations.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
P. WINTREBERT..	T Anatomie et histologie comparées.	P. JOB.....	Chimie générale.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
O. DUBOSQ.....	T Biologie maritime.	PRENANT.....	Zoologie.
G. JULIA.....	T Application de l'analyse à la géométrie.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	BOHN.....	Zoologie. P. C. B.
A. MICHEL-LÉVY.	Pétrographie.	COMBES.....	Botanique.
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
A. DENJOY.....	T Calcul différentiel et calcul intégral.	PÉRES.....	Mécanique des fluides.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	HACKSPILL.....	Chimie. P. C. B.
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
G. BRUHAT.....	Physique.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
E. DARMOIS.....	Physique.	M. CURIE.....	Physique. P. C. B.
		G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
		CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
		GAULT.....	Chimie. P. C. B.
		CROZE.....	Physique.
		DUPONT.....	T Théories chimiques.
		LANQUINE.....	Géologie.
		VALIRON.....	Mathématiques.



Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A LA MÉMOIRE DE
MAURICE BOURGUEL
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris
qui fut mon premier maître.

Témoignage de respectueuse gratitude.

A MON MAÎTRE

Monsieur le Professeur R. LESPIEAU
Membre de l'Institut

Témoignage de ma profonde reconnaissance.

APPLICATION DE LA SPECTROGRAPHIE RAMAN A L'ÉTUDE DE LA LIAISON ACÉTYLÉNIQUE

Par **BLANCHE GREDY**
Agrégee des Sciences Physiques.

INTRODUCTION

Dès la découverte de l'effet Raman, en 1928, les chimistes se sont rendu compte de l'intérêt que présentait pour eux ce phénomène. Les résultats auxquels il conduit dépendent, en effet, de la façon dont sont reliés entre eux les atomes à l'intérieur des molécules rencontrées par la lumière. Il s'ensuit que l'examen de ces résultats, lesquels peuvent être obtenus en une journée habituellement, est apte à nous fournir rapidement, sur la structure moléculaire d'un corps, des renseignements précieux que la chimie ne donnerait souvent qu'après un long travail, ou même ne pourrait donner actuellement.

Voici en quoi consiste le phénomène : lorsqu'on éclaire un milieu transparent quelconque (solide, liquide ou gaz) par un faisceau de lumière monochromatique de fréquence N et que l'on observe cette lumière diffusée dans une direction quelconque, à 90° par exemple, avec un bon spectrographe, on trouve qu'elle est composée :

1° de la radiation N ;

2^0 d'une série de radiations de fréquences $N \pm n_1, N \pm n_2, N \pm n_3$, etc... (n_1, n_2, n_3 , etc... sont compris entre 0 et 3 000 « ondes par cm. »). Les raies $N + n_1, N + n_2$, etc... appelées *raies positives*, sont en petit nombre et s'affaiblissent rapidement; aussi le spectre est-il à peu près entièrement constitué par les raies $N - n_1, N - n_2$, etc... ou *raies négatives*.

Les nombres n_1, n_2, n_3 , etc... ou *fréquences Raman* sont indépendantes de la fréquence excitatrice N ; ils dépendent uniquement de la *nature* du corps éclairé. C'est cet ensemble de fréquences qui constitue le *spectre Raman*.

Or, à chaque espèce chimique correspond un spectre Raman spécial, indépendant de la température et ne variant que très peu avec l'état physique du corps. C'est pour cette espèce chimique une *constante*. De plus, on retrouve, *en général*, dans les mélanges, les spectres des divers constituants superposés.

Mais, il y a plus : les particularités de structure d'un composé sont lisibles sur ce spectre pour qui a appris à les déchiffrer. C'est pourquoi il a été nécessaire, au début (et la tâche est loin d'être achevée) d'accumuler les spectres de corps de constitutions bien déterminées afin de voir comment se traduirait, dans le spectre, la présence de telle ou telle particularité. C'est une contribution de ce genre que j'apporte ici.

Les deux premiers mémoires de chimistes français, qui ont paru à ce sujet (1) (2), en 1930, sont consacrés à l'étude de carbures éthyléniques et acétyléniques. Ils établissent que les spectres de tous les composés éthyléniques présentent une raie forte dans la région 1 600-1 700 (nombre d'ondes par centimètre), déjà trouvée par Daure (3) dans l'éthylène, et ceux des acétyléniques une raie dans la région 2 000-2 200 cm^{-1} également signalée par Daure (3) dans le spectre de l'acétylène, alors que, pour les composés saturés, il n'existe *aucune raie* entre 1 500 et 2 500 cm^{-1} . Depuis, Bourguel,

avec ou sans collaborateurs, s'est activement mis à l'étude des composés possédant une ou plusieurs doubles liaisons, éthyléniques, cétoniques, ou autres et, dans sa très intéressante conférence du 27 mai 1932 à la Société chimique de France (4), il a rassemblé les résultats qu'il avait obtenus au cours de deux années et ceux de plusieurs chimistes français et étrangers qui s'étaient mis à l'œuvre dans l'intervalle.

Je rappellerai brièvement les conclusions les plus importantes de Bourguel relatives aux composés éthyléniques :

1^o Tous les carbures éthyléniques ayant leur double liaison en bout de chaîne $R-CH=CH^2$ (R différent de CH^3) possèdent une raie de fréquence 1642 cm^{-1} .

2^o Un radical méthyle ou une fonction alcool à côté de la double liaison augmentent la fréquence (1646 cm^{-1}). Au contraire, des groupements électro-négatifs tels que $-CHO$, Cl , Br , C^6H^5 l'abaissent considérablement ($CH^2=CH.CHO$: 1618 ; $CH^2=CH.Cl$: 1608 , etc...). Des variations de même sens se retrouvent, très atténuées, dans le cas de la raie 1600 cm^{-1} du benzène, quand on remplace un des hydrogènes par ces mêmes radicaux.

3^o Les carbures éthyléniques bi, tri et tétra-substitués ont une fréquence beaucoup plus élevée qui varie de 1656 à 1680 suivant les substituants et leurs positions relatives.

J'ai, moi-même, étudié, en collaboration avec MM. Bourguel et Piaux et Mlle Van Risseghem, le problème de l'isomérisie cis-trans dans le cas des composés de formule $R-CH=CH-CH^3$ (5) (6) (7). Nous avons montré que le dérivé cis se distinguait nettement du trans par une variation de fréquence de 18 à 20 unités, soit : 1655 pour le carbure cis et 1676 pour le carbure trans, dans le cas des carbures aliphatiques ; d'autre part, l'influence d'un groupement fonctionnel électro-négatif se traduit par un abaissement de fréquence pour le dérivé cis comme pour le dérivé trans (cas de l'aldéhyde crotonique, ou du propényl-benzène).

Depuis lors, plusieurs auteurs, Dupont, Kirmann, Piaux en France, Kohlrausch, en Autriche, etc... ont étudié la liaison éthylénique sur de nombreux exemples, et leurs résultats, obtenus dans les cas les plus variés, concordent avec les lois énoncées plus haut.

Il est donc très facile, dans un composé éthylénique, de dire, en regardant simplement le spectre Raman, si la double liaison est ou non en bout de chaîne, si le corps est *cis* ou *trans* ou, encore, si un radical C^6H^5 , $COOH$, CHO , Br , etc... est fixé près ou loin de la double liaison.

Le cas des composés acétyléniques apparaît nettement comme plus complexe, et c'est la raison pour laquelle j'ai cherché à apporter de nouvelles données les concernant.

Bourguet et Daure, dans leur mémoire déjà cité, ont étudié six corps acétyléniques vrais. L'hexyne, l'heptyne, l'octyne, le diméthyl éthyne carbinol et le phényl-3-propyne-1 ont tous une raie forte de fréquence $2\ 119\text{--}2\ 121\text{ cm}^{-1}$. Le groupe-

ment alcoolique $\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ -C- \\ | \\ CH^3 \end{array} OH$ de l'alcool tertiaire étudié ne paraît

donc avoir aucune influence sur la fréquence acétylénique. Le phénylacétylène, au contraire, voit sa raie se déplacer à $2\ 111\text{ cm}^{-1}$, mettant en évidence une action très nette du groupement phényle porté par un carbone triplement lié, sur la vibration de cette liaison. Mais les mêmes auteurs ont étudié, en outre, trois dérivés bisubstitués ; l'octyne-2, le phényl-1 propyne-2 et l'octynoate de méthyle, et c'est ici que le problème se complique. En effet, si, dans les trois composés, on observe un déplacement de la raie caractéristique vers les hautes fréquences, il se produit en même temps, pour les deux premiers, un *dédoublement* de cette raie : le spectre de l'octyne-2 possède les deux raies $2\ 233$ et $2\ 253\text{ cm}^{-1}$

(même influence que plus haut du radical phényle), alors que le spectre de l'octynoate de méthyle



possède une seule raie forte à $2\,239\text{ cm}^{-1}$.

Contrairement à ce que l'on observe dans le cas des composés éthyléniques, une triple liaison paraît donc pouvoir se traduire, soit par *une*, soit par *plusieurs* raies dans la région $2\,100\text{--}2\,300\text{ cm}^{-1}$.

Je me suis demandé si ce dédoublement de la raie fonctionnelle se retrouvait, d'une manière générale, dans les spectres des dérivés acétyléniques bisubstitués, et, si, d'autre part, on pouvait établir, pour ces corps, des lois de déplacements de raies analogues à celles qui régissent les variations de fréquences dans les composés éthyléniques. Le présent travail est donc entièrement consacré à l'étude des acétyléniques bisubstitués, avec des radicaux aussi variés que possible. J'ai été amenée, pour cette étude, à préparer un certain nombre de corps, les uns déjà décrits, les autres encore ignorés. J'ai employé, pour cela, des méthodes bien connues, choisissant celles qui, tout en donnant de bons rendements, fournissent des produits exempts d'impuretés.

J'ai divisé mon travail en plusieurs chapitres, suivant les groupes de corps étudiés. Voici le plan de celui-ci :

Chapitre I. — *Carbures de formule* $\text{R} - \text{C}\equiv\text{C} - \text{R}'$ (R et $\text{R}' \neq \text{CH}^3$).

Chapitre II. — *Carbures méthyl substitués*



Chapitre III. — *Carbures acétyléniques de la série cyclanique.*

Chapitre IV. — *Alcools acétyléniques primaires et secondaires.*

Chapitre V. — *Ethers-oxydes dérivés des alcools précédents.*

Chapitre VI. — *Quelques acétyléniques à fonctions variées.*

Dans chaque chapitre, j'indiquerai, d'abord, la préparation des corps et la description des corps nouveaux, puis les spectres Raman en indiquant ce qui caractérise dans le spectre chaque groupement d'atomes.

Je rassemblerai, à la fin, les résultats les plus importants et j'indiquerai les conclusions d'ensemble que l'on peut tirer de cette étude. Mais, je le signale tout de suite, ces conclusions sont beaucoup moins nettes que dans le cas des composés éthyléniques, et, cela, du fait du dédoublement de la raie fonctionnelle indiqué plus haut.

Ce travail a été entièrement exécuté au Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure. Il a été dirigé, d'abord, par M. Bourguel qui était mon Maître depuis mes débuts à la Faculté des Sciences de Bordeaux. Durant ces quelques années, M. Bourguel m'a prodigué conseils et encouragements avec un dévouement et une compétence incomparables ; il n'a rien négligé pour faciliter ma tâche et me permettre d'arriver au but que je m'étais proposé. Je tiens à rendre, ici, à sa mémoire, le témoignage de mon admiration et de ma profonde reconnaissance.

M. le Professeur Lespieau qui, dès mon arrivée, m'avait ouvert son laboratoire à l'Ecole Normale Supérieure, avec la plus grande bienveillance, a bien voulu remplacer mon Maître après sa brusque disparition ; et, depuis, j'ai toujours trouvé auprès de lui le meilleur accueil et d'utiles conseils. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je remercie également M. le Professeur Dupont de sa bienveillance à mon égard, et M. Piaux dont l'aide m'a été si utile. Enfin, je tiens à témoigner ma reconnaissance à M. Truchet, pour m'avoir fourni des échantillons de 11 carbures acétyléniques, m'évitant ainsi leur préparation qui est assez longue et pénible.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DES CARBURES DE FORMULE $R - C \equiv C - R$ (R ET $R' \neq CH^3$)

M. Truchet, ayant préparé toute une série de carbures acétyléniques (8) a bien voulu me fournir un échantillon de chacun d'eux. J'en ai fait les spectres et j'y ai joint celui du phényl-allyl-acétylène qui avait été préparé par M. Bourguel, en faisant agir le bromure d'allyle sur le magnésien du phényl-acétylène.

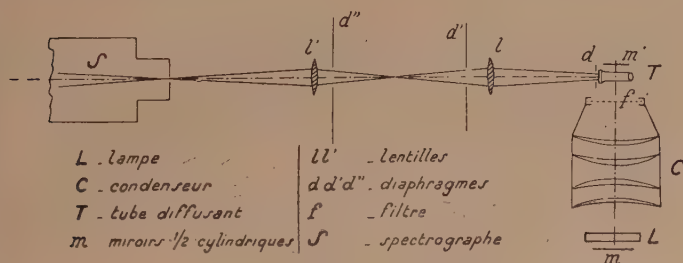


Fig. 1.

Cette étude a été conduite avec un spectrographe à deux prismes de verre, déjà décrit par Lespieau, Bourguel et Wakeman (9), et suivant le montage employé par ces auteurs (fig. 1). Je rappelle que sa dispersion varie de 16 à 30 Å par millimètre, suivant les régions du spectre, ce qui permet, en repérant les raies sur le cliché à l'aide d'une bonne machine à diviser, de donner les résultats avec une précision de $\pm 1,5$ (nombre d'ondes par centimètre), pour les raies fines, ± 3 , pour les raies floues dans les cas les plus défavorables.

La source lumineuse employée est un arc à vapeur de mercure du type Gallois, modèle Bruhat, fonctionnant à 4,5 ampères sous 80 vols. Je rappelle, pour mémoire, les fréquences excitatrices de l'arc au mercure, avec leurs désignations usuelles :

triplet ultra-violet	{	$q : 3\ 650,1$
		$p : 3\ 654,8$
		$o : 3\ 663,3$
violet	{	$k : 4\ 046,6$
		$i : 4\ 077,8$
triplet indigo	{	$g : 4\ 339,2$
		$f : 4\ 347,5$
		$e : 4\ 358,3$

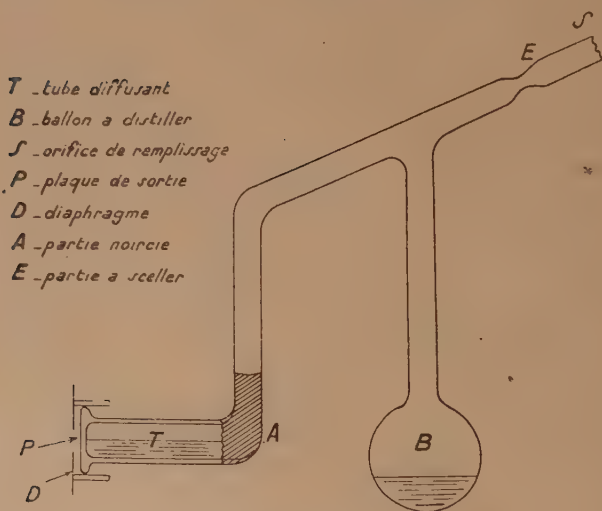


Fig. 2.

Tous les spectres ont été déterminés en effectuant deux poses : l'une avec l'écran GG_3 de Schott qui absorbe en grande partie la radiation violette 4 046,6, ses satellites, et le triplet ultra-violet 3 650 ; l'autre avec l'écran UG_3 (Scott) qui affaiblit considérablement le triplet indigo 4 358,3.

Enfin, pour les corps qui présentent un peu de fluorescence, j'ai joint à l'un ou à l'autre de ces verres (surtout à UG_3) l'écran GG_2 (Schott) qui absorbe complètement le triplet 3 650.

J'ai travaillé avec une largeur de fente de 5 centièmes de millimètre et des plaques Guillemainot Fulgur anti-halo.

Les temps de poses ont varié, suivant les corps, entre 8 heures et 24 heures. Tous les corps ont été distillés trois ou quatre fois, au moins, en vase clos, dans le tube diffusant (fig. 2), l'expérience ayant montré que l'on élimine ainsi, dans la majorité des cas, le fond continu de fluorescence.

Les clichés ont été ensuite examinés à la machine à diviser et j'ai déterminé les longueurs d'onde des raies Raman par interpolation avec celles de l'arc au fer (les longueurs d'onde des raies de l'arc au fer sont celles données par Kayser) (10), chaque spectre Raman étant, en effet, encadré par deux spectres d'arc au fer servant de référence.

Je disposerai les résultats de la façon suivante : j'indiquerai d'abord la fréquence Raman *en nombre d'ondes par centimètre ou cm^{-1}* puis l'intensité de la raie, et, enfin, les raies excitatrices. Les raies négatives étant, comme je l'ai dit, de beaucoup les plus nombreuses, lorsque je ne préciserai pas de signe, c'est qu'il s'agira de raies négatives. Dans le cas contraire, je ferai précéder la raie excitatrice du signe +.

Voici les abréviations employées pour l'intensité et la finesse des raies.

b bande ; l large ; fl flou ; tl très large ;
tf très faible ; f faible ; af assez faible ; m moyenne ;
aF assez forte ; F forte ; tF très forte.

Ces appréciations ne sont naturellement qu'approximatives, ce sont des estimations à l'œil ; car la détermination précise des intensités est un problème de photométrie très complexe à causes des variations de couleurs. D'autre part,

SPECTRES RAMAN

<i>Phényl-1 butyne-2</i> $C^6H^5.C \equiv C.C^2H^5$								
385	tf	e	1 016	af	e	1 601	F	kfe
470	F	e	1 159	m	ke	2 210	m	ke
541	m. b. l.	e	1 177	m	ke	2 238	F	kife
624	m	e	1 258	F	ke	2 944	f	k
695	af	e	1 328	tf	e	2 981	f	k
897	af	e	1 378	tf	e	3 025	af	k
942	F	e	1 446	f. fl.	ke	3 061	m	k
999	F	ke	1 493	f	ke			
<i>Phényl-1 pentyne-2</i> $C^6H^5.C \equiv C.C^3H^7$								
380	af	e	978	m	ke	1 444	b. l. m.	ke
468	F	e	1 000	aF	ke	1 492	af	ke
525	tf	e	1 029	f	ke	1 600	F	kfe
550	tf	ke	1 053	f	ke	2 210	af	e
624	m	ke	1 097	f	ke	2 238	F	kie
693	f	ke	1 158	m	ke	3 024	f	k
758	af	ke	1 177	m	ke	3 061	m	k
787	tf	e	1 189	tf	ke			
953	m	ke	1 254	aF	ke			
<i>Phényl-1 pentène 4 yne-1</i> $C^6H^5.C \equiv C.CH^2.CH = CH^2$								
385	b. l. fl.	e	982	m	ke	1 445	af	ke
530	m	ke	1 002	aF	ke	1 491	m	ke
559	tf	k	1 160	af	ke	1 600	TF	kfe
576	f	e	1 179	af	ke	2 223	F fl	ke
624	af	ke	1 255	TF	ke	2 245	TF fl	ke
670	f	k	1 292	f	e	2 891	b. af	k
727	f	e	1 322	f	e	3 020	m	k
760	af	e	1 403	tf	e	3 060	aF l.	k
968	m	ke	1 420	f	e			
<i>Nonyne-3</i> $C^8H^{14}.C \equiv C.C^2H^5$								
371	f	e	1 298	af	e	2 854	f	k
778	f	e	1 317	m	ke	2 877	f	k
836	m	e	1 435	aF	e	2 899	TF	pki
955	f	e	1 453	m	e	2 928	TF	pki
1 060	m	e	2 232	aF	ke	2 941	m	k
1 106	m	e	2 293	m	ke	2 971	f	k

Décyne-4 $C^5H^{11}.C \equiv C.C^3H^7$

374	f	ic	1 227	f	ke	2 293	m	kie
807	tf	e	1 261	f	ke	2 842	m	qok
857	m	ke	1 282	tf	ke	2 875	m	pok
887	m	ke	1 303	af	ke	2 904	TF	qpk
972	tf	e	1 331	m	ke	2 917	TF	qk
1 035	f	ke	1 435	aF	ke	2 969	m	qpk
1 070	f	ke	1 453	m	ke			
1 105	b. f.	ke	2 234	F	kie			

Undécyne-5 $C^5H^{11}.C \equiv C.C^4H^9$

377	b. l. f	e	1 050	b. af	e	2 293	m	ke
814	f	e	1 108	m	e	2 860	m	k
842	f	e	1 300	m	e	2 877	m	k
872	f	e	1 330	m	e	2 899	TF	k
902	f	e	1 435	aF	e	2 917	TF	k
932	f	e	1 453	m	e	2 941	f	k
961	f	e	2 231	F	ke	2 964	m	k

Décyne 3 $C^6H^{13}.C \equiv C.C^2H^5$

360	b. f.	e	1 211	f	e	2 837	af	k
436	tf	e	1 258	f	e	2 851	m	k
859	f	e	1 300	m	ke	2 878	F	k
889	f	e	1 318	m	ke	2 917	TF	ok
1 010	tf	e	1 436	F	ke	2 938	F	qpk
1 060	af	ke	1 456	m	ke	2 976	m	k
1 072	f	ke	2 232	F	kie			
1 110	m	ke	2 294	m	ke			

Undécyne-4 $C^6H^{13}.C \equiv C.C^3H^7$

372	af	e	1 260	tf	e	2 840	f	k
859	f	e	1 301	m	e	2 875	af	k
889	f	e	1 329	m	e	2 910	F. l.	k
1 031	tf	e	1 435	F	e	2 939	m	k
1 072	f	e	1 454	m	e	2 967	af	k
1 110	m	e	2 233	F	ke			
1 228	tf	e	2 292	m	ke			

Dodécyne-5 $C^6H^{13}.C \equiv C.C^4H^9$

376	tf	e	1 302	m	ke	2 294	m	ke
811	f	e	1 330	m	ke	2 856	af	k
1 003	tf	e	1 438	f	ke	2 887	f	k
1 055	f. l.	e	1 457	m	ke	2 911	TF l.	k
1 110	m	ke	2 233	F	ke	2 963	m	k

les temps de pose n'étant pas les mêmes pour tous les corps, on ne peut comparer les intensités de deux raies sur deux clichés différents. Je n'ai donc l'intention que de donner ici, en gros, les intensités des diverses raies *les unes par rapport aux autres* sur un même cliché.

CONCLUSIONS

A part les carbures possédant un groupement phényle qui renforce considérablement l'effet Raman, tous ces carbures ont un effet assez faible, et il a fallu des temps de pose variant entre 18 et 24 heures pour obtenir des clichés convenables.

Ils présentent tous, effectivement, *deux raies distinctes* dans la région 2200-2300, caractéristique des triples liaisons, soit : 2235-2293 ou 2210-2238. L'influence du groupement phényle se fait sentir par un abaissement de fréquence de ce doublet (2210-2238 au lieu de 2234-2293) et les intensités relatives y sont inversées. La raie la plus intense est celle de haute fréquence dans le carbure aromatique, alors que c'est le contraire dans le cas des carbures aliphatiques. Il est à remarquer, de ce fait, que la fréquence de la raie forte a relativement *peu* changé (2234-2238).

Enfin, on peut remarquer dans tous les spectres des carbures acycliques, un doublet d'intensité moyenne à 1300-1330 qui se resserre lorsqu'il s'agit d'un carbure de formule $R.C \equiv C^2H^8$ où on a, alors, les fréquences 1300-1317.

CHAPITRE II

CARBURES ACÉTYLÉNIQUES MÉTHYL SUBSTITUÉS

J'ai étudié, ici, une série de carbures de formule générale $R.C \equiv C.CH^3$.

PRÉPARATION DES CARBURES

Butyne-2 — C^4H^6 ou $CH^3.C \equiv C.CH^3$

Ce carbure a été signalé par un grand nombre d'auteurs (Caventou, Almedingen, Wislicenus et Hœlz, Schmidt, Iozitsch, etc...), mais, parmi eux, aucun ne l'a décrit complètement, et, même, seul, Iozitsch (11) a donné son point d'ébullition, soit : 27^0-28^0 sous la pression atmosphérique.

Je l'ai préparé par action de la potasse alcoolique concentrée sur le dibromure : $CH^3.CHBr.CHBr.CH^3$. J'ai mis six fois la quantité théorique de potasse et fait passer trois fois le bromure sur celle-ci. Malgré cela, il reste, inattaquée, une proportion notable de bromure éthylnique $CH^3.CBr=CH.CH^3$ (Eb. : 93^0-94^0) et le rendement en carbure acétylnique est assez faible.

C'est un liquide incolore, qui présente une forte odeur acétylnique.

Eb. : 28^0 ; $d_4^{16} = 0,697$; $n^{16} = 1,3975$; R_M calculé = 18,68 ;
 R_M théor. = 18,67.

Pentyne-2, Hexyne-2, Heptyne-2, Nonyne-2. Phényl-3 propyne-2. — Ces cinq carbures ont été préparés par la méthylation, à l'aide de l'amidure de sodium et du sulfate diméthylique en solution étherée, du carbure acétylénique vrai ayant un atome de carbone de moins, suivant la méthode de récurrence de Bourguel (12). L'opération a été faite dans l'éther anhydre, en ayant soin, avant d'ajouter le sulfate diméthylique, de distiller la plus grande partie de l'éther pour chasser l'ammoniac, ceci afin d'éviter, le plus possible, la formation d'amines.

Tous ces carbures étaient, d'ailleurs, déjà bien connus, sauf l'heptyne, obtenu autrefois par Béhal (13) qui donne seulement son point d'ébullition (111°-113°).

Voici les constantes de l'échantillon que j'ai préparé :

Eb : 111°5-112°5; $d_4^{22} = 0,748$; $n_D^{22} = 1,4208$. R_M calculé = 32,55.
 R_M théor. = 32,52.

J'ai retrouvé pour tous les autres les constantes indiquées par Bourguel (12).



L'octyne-2 a été préparé de deux façons différentes : 1° par la méthode indiquée plus haut; 2° par isomérisation de l'octyne-1 à l'aide de la potasse alcoolique, en faisant bouillir l'ensemble au réfrigérant ascendant, pendant plusieurs jours.

Les deux échantillons, ainsi obtenus, ont des propriétés physiques et des spectres Raman *absolument identiques*.

SPECTRES RAMAN

CH ³ .C ≡ C.CH ³									
212	f. fl.	e	971	f	e	2 316	m	ke	
351	f	e	1 383	F	e	2 862	m	k	
375	F	fe	1 441	} b. af	e	2 923	TF	ki	
695	f	e	1 455					2 961	tf fl
773	tf	e	2 238	F	kie	2 996	af	k	
C ² H ⁵ .C ≡ C.CH ³									
302	aF	e	954	m	ke	2 238	F	kife	
380	F	e	1 063	aF	ke	2 304	m	kife	
440	f	e	1 323	aF	ke	2 861	m	ok	
500	m	e	1 380	F	ke	2 923	TF	qpk	
695	af	e	1 439	} b. aF	ke	2 943	tf	k	
784	f	e	1 459					2 983	m l.
C ³ H ⁷ .C ≡ C.CH ³									
288	af fl	e	1 073	f	e	1 439	} m	e	
343	f	e	1 100	m	e	1 453			
373	F	± e (a)	1 155	tf	e	2 238	F	ke	
481	f	e	1 232	f	e	2 304	m	ke	
561	f	e	1 266	af	e	2 876	f. fl.	k	
688	f	e	1 281	f	e	2 924	F	k	
858	m	e	1 301	f	e	2 940	f	k	
891	m	e	1 333	m	e	2 968	af	k	
1 033	m. fl.	e	1 383	F	e				
C ⁴ H ⁹ .C ≡ C.CH ³									
291	F	e	934	f	e	1 439	} b. aF	e	
309	f	e	1 047	m. fl.	e	1 453			
374	F	e	1 107	m	e	2 235	F	ke	
396	f	e	1 147	f	e	2 303	m	ke	
804	f	e	1 300	m	e	2 864	af	k	
817	f	e	1 331	m	e	2 876	af	k	
881	f	e	1 382	F	ke	2 922	F	ki	
970	f	e				2 963	m	k	

(a) L'indication ± e signifie que l'on a pu pointer la raie positive + 373, excitée par la raie e, et la raie négative — 373 excitée par la même raie e.

$C^3H^{11}.C \equiv C.CH^3$								
280	f	e	963	tf	e	1 453	m	ke
343	f	fe	978	tf	e	2 234	F	kigfe
376	F	$\pm$ e	1 066	m	ke	2 303	m	kie
438	f	e	1 110	m	ke	2 860	m	k
514	tf	e	1 302	m	ke	2 901	f	k
535	tf	e	1 332	m	ke	2 920	aF	qki
801	f	e	1 380	F	ke	2 964	m	qk
841	m	e	1 435	F	ke			
$C^6H^{13}.C \equiv C.CH^3$								
274	f. l.	e	1 112	m	c	2 303	m	kie
324	f	e	1 149	tf	e	2 855	F	k
375	F	$\pm$ e	1 303	m	ke	2 897	m	k
406	ttf	e	1 331	m	ke	2 921	TF	k
862	tf	e	1 380	F	ke	2 938	m	k
889	f	e	1 436	F	ke	2 964	aF	k
1 061	f	e	1 453	m	ke			
1 072	f	e	2 233	F	kie			
$C^6H^5.C \equiv C.CH^3$								
298	f	e	1 002	F	ke	1 601	TF	kfe
383	m	e	1 158	m	ke	2 214	TF	kie
529	af	ke	1 177	af	ke	2 253	TF	kie
623	f	ke	1 264	aF	ke	2 919	m	qpk
703	f	ke	1 381	af	ke	2 974	f	k
758	f	ke	1 441	f. l.	ke	3 017	tf	q
970	aF	ke	1 491	af	ke	3 063	m	k

Note. — Les spectres de l'octyne-2 et du phényl-3 propyne-2 avaient déjà été publiés par Bourguel et Daure (14), mais ils avaient été déterminés avec un spectrographe moins dispersif (environ deux fois) que celui que j'emploie. C'est pourquoi je les ai refaits et les publie de nouveau intégralement.

CONCLUSIONS

Les carbures $R.C \equiv C.CH^3$ se distinguent nettement des carbures précédemment étudiés. En effet, si la raie forte 2 233 ne subit aucune variation, quand on remplace un radical R par CH^3 , la raie moyenne 2 293 est déplacée : de 10 unités vers les hautes fréquences et passe à 2 303 pour les carbures $R.C \equiv C.CH^3$ ($R \neq CH^3$), de 20 unités pour le butyne-2 où elle atteint à 2 316 (L'influence est double, ici, puisque l'on a deux fois le radical CH^3).

De plus, les spectres de ces carbures présentent deux raies *fortes* caractéristiques : l'une à 378 qui existe, mais faible, chez tous les autres ; l'autre à 1 381, complètement absente dans les spectres de ces derniers.

Ce que je viens de dire s'applique seulement aux carbures de la série grasse. Le phényl-3 propyne-2, en effet, présente bien un élargissement du doublet fonctionnel (2 214-2 253 au lieu de 2 210-2 238 dans le phényl-4 butyne-3), mais les deux raies ci-dessus, retrouvées à 383 et 1 381, sont assez faibles dans son spectre.

Les résultats énoncés plus haut sont à rapprocher des remarques faites par Truchet (13), savoir ; que les propriétés physiques des acétyléniques β les différencient nettement des autres isomères (le point d'ébullition est de 10^0 supérieur à celui de l'isomère α , de 4^0 à 5^0 à celui des carbures γ et δ ; les densités sont aussi nettement plus élevées que celles de tous les autres carbures).

Il est donc très intéressant de voir que l'effet Raman concorde avec les autres mesures physiques pour classer le radical CH^3 bien à part de tous les autres radicaux saturés.

On a, d'ailleurs, un résultat du même ordre pour les carbures éthyléniques : la fréquence caractéristique du propène $CH^2 = CH.CH^3$ est 1 647, alors que tous les autres carbures éthyléniques en bout de chaîne $CH^2 = CHR$ ont leur raie à

1 642 (16) ; celle du méthyl-cyclopentène est 1 658 au lieu de 1 651 pour l'éthyl-cyclopentène (17).

D'après ce que j'ai dit dans les deux premiers chapitres, on voit que l'on peut savoir facilement où est placée la triple liaison dans un carbure acétylénique, en examinant son spectre Raman. Si la liaison est terminale, nous aurons une seule raie forte à 2 118 ; il est vrai que, dans ce cas, les propriétés chimiques sont tout à fait caractéristiques. Mais, lorsque le carbure est bisubstitué, la détermination chimique de la place de la triple liaison, par l'action de l'ozone, par exemple, est plus pénible, et le spectre Raman pourra être d'une grande utilité.

Si la triple liaison est sur le deuxième carbone nous aurons les quatre raies fortes 378, 1 381, 2 233 et 2 303 : résultat qui devra être confirmé par le point d'ébullition et la densité.

Si elle est placée sur le troisième carbone, le doublet caractéristique sera 2 233-2 293, et nous aurons les raies moyennes 1 300-1 317.

Enfin, à partir du quatrième carbone, on aura les raies 2 233-2 293 et le doublet moyen sera à 1 300-1 330.

CHAPITRE III

CARBURES ACÉTYLÉNIQUES DE LA SÉRIE CYCLANIQUE

J'ai étudié, ici, quatre dérivés acétyléniques du cyclopentane et quatre dérivés du cyclohexane.

PRÉPARATION DES CARBURES

Cyclopentyl acétylène — C^7H^{10} . ou $C^5H^9.C \equiv C.H$.

J'ai traité 450 g. de cyclopentanol par 600 g. de tribromure de phosphore au réfrigérant ascendant, et obtenu 665 g. de bromure de cyclopentyle avec un rendement de 86 o/o.

Eb : 136°-138°; $d_4^{21} = 1,386$; $n_D^{21} = 1,4890$. R_M calculé = 31,05. (théor. 30,85).

J'ai attaqué ce bromure par 100 g. de magnésium et 450 g. d'aldéhyde éthylique (un gros excès sur la quantité théorique car on en perd beaucoup à cause de sa volatilité) ce qui m'a donné 200 g. de cyclopentyléthanol secondaire ($R = 60$ o/o), alcool qu'il est très difficile de sécher et qui bout de 78° à 83° sous 24 mm., c'est-à-dire nettement plus haut que l'alcool obtenu par Edwards et Emmet Reid (18) qui indiquent 73°,5-75° sous 32 mm.

J'ai fait réagir sur l'alcool un peu humide 142 g. d'acide chromique dissous dans 500 g. d'acide acétique; l'oxydation a été menée très lentement de manière à éviter l'échauffement (température toujours inférieure à 40°); après lavage et extraction à l'éther, j'ai obtenu 106 g. de méthyl-cyclopentyl-cétone ($R = 54$ o/o) avec des constantes extrêmement voisi-

nes de celles indiquées par Nenitzescu et Cantuniari (19), savoir :

Eb : 155°-158°; $n_D^{22} = 1,4432$; $d_4^{25} = 0,912$. $R_M = 32,57$ (théor. : 32,34); semicarbazone F = 143°.

J'ai traité la cétone ainsi préparée par 250 g. de pentachlorure de phosphore, en évitant le plus possible l'échauffement pendant l'addition de la cétone au chlorure, et chauffé ensuite au bain-marie pendant 2 heures. Après traitement par la glace et extraction à l'éther, j'ai eu 137 g. du mélange des chlorures $C^5H^9.CCl^2.CH^3$ et $C^5H^9.CCl = CH^2$ que j'ai soumis directement à l'action de 190 g. d'amidure de sodium dans la décaline, suivant la méthode de Bourguel (20).

J'ai obtenu, finalement, après destruction par la glace et l'acide chlorhydrique, et entraînement à la vapeur d'eau, 8 g. de cyclopentylacétylène, ce qui représente un rendement extrêmement faible.

C'est un liquide légèrement jaune, à odeur acétylénique. Il précipite en blanc le nitrate d'argent alcoolique, en jaune clair le chlorure cuivreux ammoniacal et donne avec l'amidure de sodium un dérivé sodé rouge brique.

Eb : 107°-109°; $d_4^{22} = 0,825$; $n_D^{18} = 1,4505$. R_M calculé = 30,62. R_M théor. = 30,32.

Le spectre Raman montre, outre la raie acétylénique, une raie faible à 1640 qui ne peut être attribuée qu'au cyclopentyléthylène $C^5H^9.CH = CH^2$. Ce dernier existe, d'ailleurs, en proportion très faible (de l'ordre de 1 o/o). Un tel enlèvement de deux atomes d'halogènes par l'amidure de sodium a déjà été signalé par Bourguel dans le cas des composés $C^6H^5.CHBr.CH^2Br$ et $C^5H^{11}.CHBr.CHBr.CH^3$ (21).

Cyclopentyl-1 propyne-1 — C^5H^{12} ou $C^5H^9.C \equiv C.CH^3$

J'ai obtenu 4 g. de ce carbure par méthylation du carbure précédent avec 8 g. d'amidure de sodium dans l'éther anhydre

et 20 g. de sulfate diméthylque, soit un rendement de 50 o/o. Le sulfate diméthylque en excès a été détruit par ébullition à reflux pendant une demi-heure avec de la potasse diluée).

C'est un liquide légèrement jaune, à odeur acétylénique, qui ne précipite plus le nitrate d'argent ni le chlorure cuivreux.

Eb : 142° 1'30; $d_4^{22} = 0,843$; $n_D^{22} = 1,4636$. R_M calculée = 35,30.
 R_M théor. = 34,94.

Cyclopentyl-3 propyne-1 — C^8H^{12} ou $C^5H^9.CH^2.C \equiv CH$.

J'ai traité 225 g. de bromure de cyclopentyle par 40 g. de magnésium dans l'éther anhydre et 300 g. de dibromo-2-3 propène-1 en faisant tomber le magnésien dans le dibromure suivant les indications de Bourguel (20). Après le traitement habituel, j'ai eu 235 g. du bromure $C^5H^9.CH^2.CBr \equiv CH^2$, soit un rendement de 82 o/o. Ce bromure a les constantes suivantes :

Eb₁₃ : 75°; $d_4^{23} = 1,242$; $n_D^{23} = 1,4930$. R_M calculé = 44,60.
 R_M théor. = 44,24.

Son spectre Raman qui a été déterminé et sera publié par M. Piaux vérifie sa constitution. On y retrouve la raie 1631 caractéristique des bromures éthyléniques.

215 g. de ce bromure ont été traités par 120 g. d'amidure de sodium dans la décaline à 150° au bain de paraffine pendant 6 heures. Un entraînement à la vapeur d'eau et une distillation avec une bonne colonne à spirale de laiton m'ont donné 80 g. de cyclopentyl-3 propyne-1, soit un rendement de 65 o/o.

C'est un liquide parfaitement incolore d'une odeur acétylénique très nette. Il précipite en jaune le chlorure cuivreux ammoniacal, en blanc le nitrate d'argent alcoolique et son dérivé sodé est blanchâtre.

Eb : 132°5-133°5 ; $d_4^{24,5} = 0,827$; $n_D^{24,5} = 1,4494$. R_M calculé = 34,99. R_M théor. = 34,94.

Cyclopentyl-1 butyne-2 — C^9H^{14} ou $C^5H^9.CH^2.C \equiv C.CH^3$.

25 g. de cyclopentylpropyne-1 ont été méthylés par 20 g. d'amidure de sodium et 65 g. de sulfate diméthylque. Deux tours de distillation m'ont donné 18 g. de cyclopentyl-1 butyne-2, soit un rendement de 65 o/o (sans tenir compte de quelques grammes de cyclopentylpropyne vrai récupérés).

C'est un liquide incolore, ayant une forte odeur acétylénique :

Eb : 164°-165° ; $n_D^{26} = 1,4621$; $d_4^{26} = 0,842$. R_M calculé = 39,84. R_M théor. = 39,69.

Cyclohexyl acétylène — C^8H^{12} ou $C^6H^{11}.C \equiv CH$.

Ce composé avait été obtenu par Darzens (22) par action de la potasse sur le cyclohexyléthylène chloré, dérivant lui-même de la méthyl-cyclohexyl-cétone, mais cet auteur avait donné seulement son point d'ébullition (130°-132°).

Je l'ai préparé par la même suite d'opérations que le cyclopentylacétylène (voir ci-dessus), mais à partir du cyclohexanol. Le rendement a été sensiblement meilleur, puisque 500 g. de cyclohexanol m'ont donné 30 g. de carbure acétylénique, et, cette fois-ci, complètement exempt de carbure éthylénique. (Il n'y a pas de raies 1 640 sur le spectre Raman).

Eb : 130°-132° ; $d_4^{23} = 0,832$; $n_D^{23} = 1,4558$. R_M calculé = 35,23. R_M théor. = 34,94.

Cyclohexyl-1 propyne-1 — C^9H^{14} ou $C^6H^{11}.C \equiv C.CH^3$.

15 g. de cyclohexylacétylène ont été traités par 20 g. d'amidure de sodium dans l'éther anhydre et 60 g. de sulfate

diméthylrique. Le carbure n'a pas été entièrement méthylé (une partie du sulfate diméthyl. ayant été détruit par l'ammoniac qui n'avait pas été suffisamment chassé). J'ai récupéré un mélange des carbures $C^6H^{14}.C \equiv CH$ et $C^6H^{11}.C \equiv C.CH^3$ passant de 135^0 à 160^0 , et seulement 4 g. de cyclohexyl-1 propyne-1 pur.

C'est un liquide tout à fait incolore qui ne présente plus les caractéristiques d'un acétylénique vrai.

Eb : 162^0-164^0 ; $d_4^{22} = 8,851$; $n_D^{22} = 1,4682$. R_M calculé = 39,85.
 R_M théor. = 39,56.

Cyclohexyl-3 propyne-1 — C^9H^{14} ou $C^6H^{11}.CH^2.C \equiv CH$.

Ce carbure a déjà été préparé par Bourguel par action de l'amidure de sodium à 150^0 dans l'huile de vaseline, sur le bromure éthylnique $C^6H^{11}CH^2.CBr \equiv CH^2$. J'ai suivi ses indications à la lettre et obtenu un carbure qui présente des constantes à peu près identiques à celles indiquées par lui (23), savoir :

Eb : 154^0-155^0 ; $d_4^{26} = 0,839$; $n_D^{26} = 1,4578$. R_M calculé = 39,66.
 R_M théor. = 39,56.

Cyclohexyl-4 butyne-2 — $C^{10}H^{16}$ ou $C^6H^{11}.CH^2.C \equiv C.CH^3$.

Celui-ci a été préparé lui aussi par Bourguel (24). Je l'ai obtenu par sa méthode à l'amidure de sodium et au sulfate diméthylrique, à partir du carbure précédent ; avec des constantes sensiblement égales à celles qu'il indique, savoir :

Eb₂₀ = 81^05 ; $d_4^{23} = 0,852$; $n_D^{23} = 1,4690$. R_M calculé = 44,36.
 R_M théor. = 44,178.

COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES CARBURES
POSSÉDANT UN NOYAU EN C⁵ OU EN C⁶



$$\text{Eb.} = 107^0-109^0$$

$$d_4^{22} = 0,825$$

$$n_D^{18} = 1,4505$$



$$\text{Eb.} = 130^0-132^0$$

$$d_4^{23} = 0,833$$

$$n_D^{23} = 1,4558$$



$$\text{Eb.} = 142^0-143^0$$

$$d_4^{22} = 0,843$$

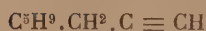
$$n_D^{22} = 1,4636$$



$$\text{Eb.} = 162^0-164^0$$

$$d_4^{22} = 0,851$$

$$n_D^{22} = 1,4682$$



$$\text{Eb.} = 132^0,5-133^0,5$$

$$d_4^{24,5} = 0,828$$

$$n_D^{24,5} = 1,4494$$



$$\text{Eb.} = 154^0-155^0$$

$$d_4^{26} = 0,839$$

$$n_D^{26} = 1,4578$$



$$\text{Eb.} = 164^0-165^0$$

$$d_4^{26} = 0,842$$

$$n_D^{26} = 1,4621$$



$$\text{Eb}_{14} = 77^0$$

$$d_4^{23} = 0,852$$

$$n_D^{23} = 1,4690$$



$$\text{Eb}_{13} = 75^0$$

$$d_4^{23} = 1,242$$

$$n_D^{23} = 1,4930$$



$$\text{Eb}_{15} = 90^0$$

$$d_4^{17} = 1,215$$

$$n_D^{17} = 1,4950$$

} Bourguel

¹⁰ Les corps possédant un noyau en C⁵ bouillent environ 20° plus bas que les dérivés cyclohexyliques ayant même chaîne latérale. La différence va, d'ailleurs, en s'atténuant au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente.

Les densités sont de même inférieures de 0,01 environ, et l'indice de 0,006 à 0,008 pour les dérivés en C⁵ par rapport à ceux en C⁶.

SPECTRES RAMAN

 $C^5H^9.C \equiv CH$

168	b	m	e	893	m	e	1 448	aF	ke
290	f.	l.	e	1 011	af	e	2 116	TF	kife
489	f		e	1 072	af	e	2 873	F	ke
512	tf		e	1 160	af	e	2 928	aF. l.	k
628	af		e	1 295	m. l.	e	2 964 $\pm$ 7	F	ke
860	tf		e	1 342	m	e	3 303	b. tf	k

 $C^5H^9.C \equiv C.CH^3$

114	b. l. m	e	952	tf	e	1 448	F	ke
170	tf	e	1 030	m	e	2 239	TF	kigfe
289	m	e	1 071	af	e	2 284	tf	e
322	m	e	1 100	f	e	2 320	tf	e
433	m	e	1 153	f	e	2 872	m	kie
490	af	e	1 291	f. l.	e	2 921	F	kie
506	af	e	1 343	m	e	2 963	aF	kie
887	aF	ke	1 381	aF	ke			

 $C^5H^9.CH^2.C \equiv CH$

235	tf	e	890	m l	e	1 429	m	ke
294	af	e	970	tf. fl.	e	1 452	aF	ke
340	aF	e	1 019	af. fl.	e	2 119	TF	kigfe
365	f	e	1 070	f. fl.	e	2 834	f.	k
406	f	e	1 093	af fl.	e	2 868	F	ke
493	tf	e	1 224	b. af	e	2 911	F	ke
633 $\pm$ 8	b. m	e	1 310	af	e	2 955 $\pm$ 6	b. F	ke
836	b l. f	e	1 354	m	e	3 310	b. tf	k

 $C^5H^9.CH^2.C \equiv C.CH^3$

308	m	$\pm$	e	1 017	tf. fl.	e	1 430	m	ke
375	F		e	1 052	tf. fl.	e	1 451	F	ke
388	af		e	1 091	af. fl.	e	2 234	F	ke
445	f		e	1 147	f	e	2 302	m	ke
481	tf		e	1 224	f	e	2 836	f	k
721	af		e	1 309	af	e	2 867	aF	kie
891 $\pm$ 6	aF		e	1 351	m	e	2 921	F	kie
995	tf. fl.		e	1 379	F	ke	2 960	aF	kie

$C^6H^{11}.C \equiv CH$											
127	m	± e	824	f	e	1 266	F	e			
159	Tf	± e	842	m	e	1 300	m	e			
258	aF	± e	945	f	e	1 323	f	e			
356	m	e	1 031	F	e	1 447	F	ke			
430	af	e	1 048	m	e	2 118	F	ke			
494	af	e	1 075	f	e	2 858	TF	ke			
539	af	e	1 138	m	e	2 897	f. fl.	k			
633 ± 7	b. f.	e	1 182	f	e	2 940	TF	ke			
780	F	e	1 235	f	e	3 308	b. tf	k			
$C^6H^{11}.C \equiv C.CH^3$											
100	b. l. F	e	807	m	ke	1 299	m	ke			
160	af. fl. ± e		820	f	ke	1 324	m	ke			
257	f	e	884	tf	e	1 380	aF	ke			
285	m	± e	995	f	e	1 447	F	ke			
309	m	± e	1 030	m	ke	2 239	TF	ke			
340	af	e	1 048	af	ke	2 259	f	ke			
386	m	e	1 072	f	ke	2 316	f	ke			
428	af	e	1 132	f	e	2 856	TF	kie			
487	m	ke	1 157	f	ke	2 918	l. F	kie			
506	af	e	1 182	f	ke	2 942	F	kie			
732	tf	e	1 237	f	ke						
756	m	ke	1 265	F	ke						
$C^6H^{11}.CH^2.C \equiv CH$											
123	aF. l.	e	844	m	e	1 252	m	ke			
174	m	± e	927	tf	e	1 268	m	ke			
187	af	e	937	tf	e	1 311	f	ke			
289	aF	± e	977	f	e	1 325	af	e			
337	aF. l. ± e		1 032	F	ke	1 350	af	ke			
366	m	± e	1 054	m	ke	1 367	af	ke			
440 ± 4	b. af ± e		1 071	f	e	1 445	TF	ke			
500	af	e	1 080	af	e	2 118	TF	kigfe			
573	af	e	1 096	tf	e	2 852	TF	kie			
632 ± 7	b. m	e	1 129	m	e	2 897	TF	kie			
766	af	e	1 144	f	e	2 918	TF	kie			
778	aF	ke	1 175	m	e	2 941	TF	kie			
791	af	e	1 203	f	e	3 310	b tf	k			
$C^6H^{11}.CH^2.C \equiv C.CH^3 (a)$											
298	f	e	1 054	m	e	1 350	af	e			
376	F	e	1 070	f	e	1 380	F	ke			
491	f	e	1 080	af	e	1 444	TF	ke			
567	f	e	1 129	f	e	2 235	F	ke			
780	m	e	1 146	f	e	2 303	m	ke			
790	f	e	1 175	af	e	2 856	F	ke			
847	f	e	1 252	m	e	2 921	TF	ke			
1 032	aF	ke	1 281	af	e						

(a) Ce cliché est un peu moins poussé que le précédent, c'est pourquoi certaines raies n'ont peut-être pas apparu.

2° Si l'on compare les carbures isomères $C^5H^9.CH^2.R$ et $C^6H^{11}.R$, on voit que les points d'ébullition sont à peu près semblables (les corps $C^5H^9.CH^2.R$ semblent bouillir légèrement plus haut que les autres); mais les densités et les indices des carbures à noyau en C^5 sont inférieurs aux autres d'une façon sensible (Comparer $C^5H^9.CH^2.C \equiv CH$ et $C^6H^{11}.C \equiv CH$; $C^5H^9.CH^2.C \equiv C.CH^3$ et $C^6H^{11}.C \equiv C.CH^3$).

3° Dans une même série, et ceci est conforme à la remarque de Truchet déjà signalée (voir chap. II), le carbure méthylsubstitué bout 10° plus haut que son isomère acétylénique vrai; son indice et sa densité sont, de même, sensiblement plus élevés (Comparer $C^5H^9.CH^2.C \equiv CH$ et $C^5H^9.C \equiv C.CH^3$ d'une part, $C^6H^{11}.CH^2.C \equiv CH$ et $C^6H^{11}.C \equiv C.CH^3$, d'autre part).

4° Pour les bromures, le composé ayant un noyau en C^5 bout plus bas que le bromure cyclohexylique ayant même chaîne latérale, mais, cette fois-ci, évidemment, c'est le dérivé cyclopentylique qui possède l'indice et la densité les plus élevés.

CONCLUSIONS

1° La présence d'un noyau cyclanique dans un carbure acétylénique vrai ne modifie pas sensiblement l'aspect du spectre, et les quatre carbures acétyléniques vrais étudiés possèdent la raie forte habituelle 2118, légèrement abaissée pour le cyclopentylacétylène où elle est à 2116.

2° Dans le cas des carbures $R.C \equiv C.CH^3$, si le radical R comporte un noyau cyclanique séparé de la triple liaison par un groupement $-CH^2-$, l'ensemble du spectre n'est pas différent de celui qu'on observe en série grasse, et les spectres du cyclopentyl-1 butyne-2 et du cyclohexyl-1 butyne-2 présentent les quatre raies fortes déjà indiquées : 378, 1380, 2235 et 2303.

3° Au contraire, si le noyau cyclanique est placé au voisinage immédiat d'un carbone triplement lié, on observe un changement important dans le spectre. La raie 2 235 est légèrement déplacée et passe à 2 239, la raie moyenne 2 303 disparaît, et l'on observe deux raies très faibles, situées de part et d'autre de la position de la raie initiale 2 303. Enfin, si la raie 1380 subsiste, elle est affaiblie, et la raie forte 376 n'apparaît pas nettement sur les clichés (Le cyclohexyl-1 propyne-1 a bien une raie moyenne à 386, mais il est difficile de l'identifier avec la raie forte 376 ; en tous cas il n'y en a pas trace sur le spectre du cyclopentyl-1 propyne-1).

Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu avec le phényl-1 propyne-1, où les deux raies habituellement fortes 376 et 1381 sont considérablement affaiblies.

4° Les corps possédant un noyau en C⁶ ont un spectre composé de raies très fines dans toutes les régions du spectre. Au contraire, le noyau en C⁵ donne, non pas des raies, mais une série de bandes faibles et floues dans la région 900-1 100.

5° Dans les spectres des dérivés du cyclopentyl-1 propyne-1, la bande 1445 caractéristique des CH² est dédoublée en deux raies 1429 af et 1450 F, alors qu'on observe une raie unique pour les dérivés du cyclohexyl-1 propyne-1. Ces deux dernières remarques permettent de distinguer facilement, d'après leurs spectres Raman, les composés dérivant du cyclopentane ou du cyclohexane.

6° Enfin, dans tous les cas, on n'observe pas nettement le doublet moyen 1300-1330, signalé dans le spectre des carbures aliphatiques R.C $\equiv$ C.R'.

CHAPITRE IV

ALCOOLS ACÉTYLÉNIQUES PRIMAIRES ET SECONDAIRES

J'ai étudié toute une série d'alcools primaires et secondaires dérivés des carbures acétyléniques vrais par substitution d'un reste CH^2OH ou $\text{CHOH}\cdot\text{CH}^3$ à l'atome d'hydrogène actif :



PRÉPARATION DES ALCOOLS

Alcools primaires.

A part l'alcool propargylique dont un échantillon m'a été fourni par M. Lespieau, j'ai préparé tous les alcools étudiés par la méthode de Iozitsch (26), c'est-à-dire en faisant agir le trioxyméthylène sur le magnésien de l'acétylénique vrai correspondant.

Voici comment j'ai opéré : j'ai dissous un certain poids de magnésium dans un excès de bromure d'éthyle, puis, j'ai ajouté, goutte à goutte, le carbure acétylénique et chauffé deux ou trois heures pour bien achever la substitution ; enfin, j'ai mis un assez grand excès de trioxyméthylène, et j'ai chauffé trois jours au bain-marie à la température de l'ébullition de l'éther. Dans ces conditions, j'ai obtenu l'alcool primaire, α -acétylénique $\text{R.C} \equiv \text{C.CH}^2\text{OH}$, avec un rendement de 50 à 60 o/o par rapport au carbure acétylénique initial.



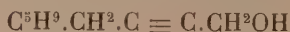
Cet alcool a été déjà obtenu par Moureu (27). Je l'ai obtenu avec des constantes très voisines de celles qu'il indique :

$\text{Eb}_{21} = 109^0$; $n_{\text{D}}^{25} = 1,4581$; $d_4^{25} = 0,884$. R_{M} calculé = 38,76.
 R_{M} théor. = 38,67.



Celui-ci a été également obtenu par Moureu (27). Voici les constantes de l'échantillon que j'ai étudié :

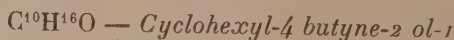
$\text{Eb}_{18} = 113^0-116^0$; $d_4^{25} = 0,873$; $n_{\text{D}}^{25} = 1,4555$. R_{M} calculé = 43,55.
 R_{M} théor. = 43,285.



J'ai traité 11 g. de magnésium par 56 g. de bromure d'éthyle, 28 g. de cyclopentylpropyne vrai et 20 g. de trioxyméthylène. J'ai obtenu, après deux distillations, 12 g. d'alcool pur, soit un rendement de 35 o/o. à partir du carbure.

C'est un liquide incolore, assez visqueux, d'une odeur très fine.

$\text{Eb}_{14} = 117^0$; $d_4^{25} = 0,967$; $n_{\text{D}}^{23} = 1,4885$. R_{M} calculé = 41,13.
 R_{M} théor. = 41,08.



J'ai traité 13 g. de magnésium par 70 g. de bromure d'éthyle, 40 g. de cyclohexylpropyne et 20 g. de trioxymé-

thylène. J'ai obtenu 28 g. d'alcool, soit un rendement de 56 o/o, sans tenir compte de quelques grammes de cyclohexylpropyne récupérés.

C'est un liquide incolore très visqueux, presque inodore.

$E_{b_{17}} = 134^0$; $n_D^{21} = 1,4928$; $d_4^{21} = 0,959$, R_M calculé = 46,02.
 R_M théor. = 45,70.

Phényl-3 propyne-2 ol-1 — C^9H^8O ou $C^6H^5.C \equiv C.CH^2OH$.

Cet alcool décrit, lui aussi, par Moureu (27), dérive du phényl-acétylène. C'est un liquide très visqueux qui jaunit très rapidement à l'air.

Voici les constantes de l'échantillon que j'ai préparé :

$E_{b_{16}} = 136^0-138^0$; $n_D^{23} = 1,5838$; $d_4^{23} = 1,060$. R_M calculé = 41,66.
 R_M théor. = 39,684. Exalt. = 1,98.

Ces alcools primaires sont tous des liquides incolores qui ne jaunissent que très lentement avec le temps (sauf le dérivé aromatique), mais terriblement visqueux.

Ils donnent tous des dérivés sodés jaunes très volumineux.

Alcools secondaires.

Ceux-ci ont été préparés par action de l'aldéhyde en excès, bien exempte de polymères, sur le magnésien du carbure acétylénique vrai correspondant. La réaction est, cette fois-ci, beaucoup plus rapide et, au bout de deux heures de chauffage, elle est pratiquement terminée. Le rendement, en alcool, est aussi nettement meilleur, et atteint souvent 80 à 85 o/o.

J'ai toujours détruit le magnésien obtenu, après addition de l'aldéhyde, par le mélange de glace et de chlorure d'ammonium, pour éviter la déshydratation possible de l'alcool, en présence de l'acide chlorhydrique. En fait, dans un seul

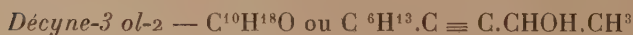
cas, j'avais détruit ce magnésien par l'acide chlorhydrique, et le spectre Raman étudié présentait une raie, très faible d'ailleurs, à 1642, montrant l'existence de traces du carbure de déshydratation de l'alcool. C'est pourquoi, depuis, j'ai toujours employé le chlorure d'ammonium, et je n'ai plus jamais vu apparaître de raie à 1642 sur les spectres d'alcools.

Les alcools secondaires obtenus sont tous beaucoup plus fluides que les alcools primaires correspondants, mais ils jaunissent beaucoup plus rapidement à l'air. Leurs dérivés sodés sont rouge brique.



Cet alcool a été incomplètement décrit par Moureu qui ne l'avait pas obtenu à l'état pur. J'ai traité 90 g. d'heptyne par 30 g. de magnésium dissous dans 150 g. de bromure d'éthyle, et 90 g. d'aldéhyde éthylique; ce qui représente un assez gros excès d'aldéhyde sur la quantité théorique, car on en perd beaucoup à cause de son point d'ébullition si peu élevé. J'ai obtenu, ainsi, 115 g. d'alcool secondaire, soit un rendement de 82 o/o sans tenir compte d'un peu d'heptyne récupéré.

$\text{Eb}_{16} = 100^0$; $d_4^{23} = 0,867$; $n_D^{23} = 1,4500$. R_M calculé = 43,37.
 R_M théor. = 43,285.



J'ai eu du mal à obtenir celui-ci bien pur, car l'octyne-1 commercial dont je me suis servi contenait de l'octyne-2 et pas mal d'heptyne vrai. L'octyne-2 s'élimine facilement, mais le bromure d'éthyle en excès, donne du butanol secondaire, l'heptyne donne l'alcool décrit plus haut, et la séparation des deux alcools acétyléniques est assez malaisée.

J'ai traité 10 g. de magnésium par 50 g. de bromure d'éthyle, 30 g. d'octyne très impur et 40 g. d'aldéhyde éthylique.

Après trois distillations dans le vide, j'ai obtenu 5 g. d'un échantillon qui bout à point fixe et possède les constantes suivantes :

$$E_{b_{16}} = 111^0-112^0; n_D^{22} = 1,4529; d_4^{22} = 0,868. R_M \text{ calculé} = 47,92.$$

$$R_M \text{ théor.} = 47,90.$$

C'est un liquide incolore, légèrement visqueux, qui jaunit rapidement à l'air.

$C^{10}H^{16}O$. *Cyclopentyl-5 pentyne-3 ol-2*



J'ai traité 8 g. de magnésium par 45 g. de bromure d'éthyle 20 g. de cyclopentylpropyne vrai et 25 g. d'aldéhyde éthylique. J'ai obtenu 20 g. d'alcool soit un rendement de 71 o/o.

C'est aussi, un liquide incolore, jaunissant rapidement à l'air. Il possède une odeur forte, assez agréable et fleurie.

$$E_{b_{13}} = 114^0-115^0; d_4^{25,5} = 0,936; n_D^{25,5} = 1,4773.$$

$$R_M \text{ calculé} = 46,00. R_M \text{ théor.} = 45,70.$$

$C^{14}H^{18}O$. *Cyclohexyl-5 pentyne-3 ol-2*



J'ai traité 10 g. de magnésium par 45 g. de bromure d'éthyle, 30 g. de cyclohexylpropyne et 25 g. d'aldéhyde éthylique. J'ai obtenu 30 g. d'alcool, soit un rendement de 75 o/o sans tenir compte de quelques grammes de carbure récupéré. J'ai détruit le magnésien par l'acide chlorhydrique et c'est pour cet alcool que j'ai trouvé un peu de carbure de déshydratation. La présence de ce carbure m'a été signalée par l'apparition d'une raie à 1642 dans le spectre Raman ;

mais j'ai pu facilement enlever par distillation les traces de carbure et obtenir l'alcool pur dont les constantes sont :

$$\text{Eb}_{17} = 133^0; d_4^{22} = 0,936; n_D^{22} = 1,4844. R_M \text{ calculé} = 50,68. \\ R_M \text{ théor.} = 50,32.$$

$\text{C}^{15}\text{H}^{24}\text{O}$ — *Pentadécadiyne-6-9 ol-8*



Cet alcool a été préparé par Mme Manseau, par action du formiate d'éthyle sur le magnésien de l'heptyne. Cette préparation sera décrite par elle dans une publication ultérieure.

Elle a bien voulu m'en fournir un échantillon dont j'ai fait le spectre.

$\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}$. *Cyclohexyl-4 butyne-3 ol-2*



Ne disposant que de très peu de cyclohexylacétylène (13 g.), j'ai pu préparer seulement 3 g 5 de cet alcool et je n'ai pas réussi à le sécher complètement. Aussi sa densité doit-elle être un peu forte, et il ne bout pas très bien.

C'est un liquide incolore, possédant une odeur agréable

$$\text{Eb}_{14} = 110^0-114^0; d_4^{21} = 0,952; n_D^{21} = 1,4790. R_M \text{ calculé} = 45,45 \\ (\text{un peu faible}). R_M \text{ théor.} = 45,70.$$

Son spectre présente un fond continu très intense (fluorescence due à l'eau) que je n'ai pas réussi à éliminer. Aussi, seules les raies fortes peuvent-elles être pointées sur le cliché.

Phényl-4 butyne-3 ol-2 — $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}$ ou $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}^3$

Celui-ci a déjà été décrit par Moureu. Je l'ai obtenu avec les constantes suivantes :

$$\text{Eb}_{22} = 140^0-142^0; d_4^{21} = 1,025; n_D^{21} = 1,5629. \\ \text{Eb}_9 = 121^0-122^0; d_0^{12,6} = 1,0363; n_D^{12,6} = 1,56694 (\text{Moureu}). \\ R_M \text{ calculé} = 46,30. R_M \text{ théor.} = 44,30. \text{Exalt.} = 2,00.$$

SPECTRES RAMAN

 $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}^2\text{OH}$

222	l. F	$\pm e$	1 026 ± 5 aF	e	2 118	TF	ke fe
315	l. F	$\pm e$	1 233	f. fl.	e	2 905	m. fl. ke
558	m	e	1 358	f. fl.	e	2 940 ± 15 m	ke
916	F	e	1 455	F	ke		

 $\text{C}^5\text{H}^{14} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}^2\text{OH}$

353	b. l. m	e	1 110	aF	ke	2 853	m	ke
803	af	e	1 141	f	e	2 875	m	ke
842	m	e	1 304	aF	ke	2 907	TF l.	ke
893 ± 7 b. fl.	e		1 332	aF	ke	2 943	m	ke
971	f. fl.	e	1 443 ± 13 b. F	e		2 966	af	ke
1 020 ± 12 b. m	ke		2 226	F	ke			
1 064	aF	ke	2 290	aF	ke			

 $\text{C}^6\text{H}^{13} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}^2\text{OH}$

352	b. l. m	e	1 305	m	e	2 858	m	ke
392	f	e	1 331	m	e	2 876	m	ke
1 017	m. l.	e	1 443 ± 12 b. F	e		2 910	TF. l.	ke
1 075	b. f	e	2 227	F	ke	2 966	af	k
1 114	m	e	2 289	aF	ke			

 $\text{C}^5\text{H}^9 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}^2\text{OH}$

162	ttf	e	1 018 $\pm$ 9 b. m	e	1 451	F	ke
301	b f	e	1 095	m. l	e	2 227	TF l. kie
355 $\pm$ 8 b. m	e		1 143	af. fl.	e	2 289	aF kie
380	f	e	1 224	f. fl.	e	2 868	TF ke
396	f	e	1 272	tf	e	2 910	TF ke
542	tf. fl.	e	1 312	af	e	2 951 $\pm$ 11	TF. l. ke
608	b. f	e	1 355	aF	ke		
891 $\pm$ 7 b m	e		1 430	m	ke		

 $\text{C}^6\text{H}^{11} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}^2\text{OH}$

170	f	e	1 032	aF	ke	1 281	af	ke
235	ttf	e	1 064	m	ke	1 327	m	ke
290	f. fl.	e	1 068	f	ke	1 350	m	ke
338 ± 2 b. fl.	e		1 080	m	e	1 367	af	e
367	m	e	1 129	af	e	1 445	F	ke
448 ± 3 tf	e		1 141	f	e	2 228	F	ke
778	aF	ke	1 175	m	e	2 290	aF	ke
791	f	ke	1 201	f	e	2 848	TF	ke
844	af	e	1 226	m	e	2 893	m	ke
934	tf	e	1 251	m	ke	2 920	TF	ke
959	tf	e	1 267	m	ke	2 940	Tr	ke

$C^6H^5.C \equiv C.CH^2OH$									
273	f. fl.	e	740	af	e	1 260	F	ke	
380	m	e	899	tf	e	1 480	b. f	ke	
473	f	e	946	f	e	1 492	m	ke	
509	f	e	957	f	e	1 601	TF	kfe	
527	m	e	1 001	F	kie	2 198	af. al.	kie	
572	m	e	1 027	m. fl.	e	2 239	TF. l.	kife	
623	m	e	1 160	m	ke	3 062	m. l.	k	
715	f	e	1 179	m	ke				
$C^5H^{11}.C \equiv C.CHOH.CH^3$									
200	b. f. fl.	e	994	f	e	1 441	± 10 b. F	e	
320	± 10 b. af	e	1 024	af	e	2 250	F l. fl.	ke	
401	b. tf	e	1 061	± 10 b. m	e	2 312	tf	e	
531	m	e	1 110	aF	e	2 806	f. fl.	ke	
840	m	e	1 219	f	e	2 871	m	ke	
880	af l	e	1 269	f	e	2 910	± 20 b. TF	ke	
931	af	e	1 304	m	e	2 982	m	ke	
966	f. fl.	e	1 330	m	e				
$C^6H^{13}.C \equiv C.CHOH.CH^3$									
325	± 8 b. fl. af	e	1 010	f	e	1 446	± 10 b. F	e	
397	f. fl.	e	1 077	m. l.	e	2 250	TF l. fl.	ke	
533	af	e	1 115	af	e	2 310	ttf	e	
578	tf	e	1 162	tf	e	2 870	F	ke	
888	m. l.	e	1 303	m	e	2 910	± 20 TF	ke	
950	f	e	1 332	m	e	2 982	m	ke	
$C^5H^9.CH^2.C \equiv C.CHOH.CH^3$ (a)									
166	f. fl.	e	1 314	m	e	2 303	ttf. fl.	e	
318	± 7 b. m	e	1 350	m	e	2 869	F fl	ke	
528	m	e	1 429	m	e	2 928	F fl	ke	
889	aF l.	e	1 450	F	e	2 983	F fl	ke	
1 080	± 7 b. m	e	2 249	F	ke				
$C^6H^{11}.CH^2.C \equiv C.CHOH.CH^3$									
176	f	e	977	tf	e	1 328	af	e	
325	b. l. af	e	1 003	tf	e	1 351	f	e	
363	f	e	1 034	aF	e	1 368	f	e	
444	f. fl.	e	1 054	m	e	1 445	F	ke	
531	af	e	1 081	aF	e	2 250	F. l. fl.	ke	
781	m	e	1 132	f	e	2 314	ttf	e	
790	af	e	1 176	af	e	2 799	tf	ke	
844	m	e	1 203	f	e	2 851	F	ke	
888	m. l.	e	1 253	m	e	2 893	m	ke	
901	f	e	1 269	m	e	2 928	± 5 TF	ke	
936	f	e	1 283	af	e	2 983	m	ke	

(a) Fond continu, spectre incomplet.



147 f e	966 m. l. e	2 250 F l fl. ke
331 $\pm$ 7 b. l. f e	1 068 m. l. e	2 304 f e
841 af e	1 106 m. l. e	2 873 aF ke
863 f e	1 303 m e	2 906 aF ke
879 af e	1 333 m e	2 939 aF ke
930 f. fl. e	1 446 $\pm$ 13 b. F e	2 964 af k



165 f e	799 m e	
620 f e	2 237 F e	

(spectre évidemment très incomplet)



184 b. f. fl. e	760 m e	1 258 aF e
363 b. f e	852 af. fl. e	1 485 f e
463 f e	939 m. l. e	1 491 af e
489 f e	1 000 F fe	1 601 TF fe
523 f e	1 028 f e	2 233 TF kigfe
555 m e	1 077 f. fl. e	2 936 b. fl. f ke
583 f e	1 110 b. af e	2 983 b fl. f ke
623 af e	1 159 m e	3 062 m. l. ke
707 tf. fl. e	1 177 m e	

J'indique, ici, les fréquences caractéristiques que j'ai obtenues avec des alcools préparés par Lombard (Diplôme d'études supérieures, Paris, 1935) qui a publié les spectres complets :



*Remarques sur les propriétés physiques
de ces divers alcools.*

1° Les alcools primaires et secondaires $\text{R}.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CH}^2\text{OH}$ et $\text{R}.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CHOH}.\text{CH}^3$ ont sensiblement même point d'ébul-

lition, mais l'alcool secondaire a une densité et un indice nettement plus faible que l'alcool primaire dérivant du même carbure.

2° D'autre part, les alcools ayant un noyau cyclopentanique bouillent 15° plus bas que les dérivés cyclohexaniques ayant même chaîne latérale, mais les indices et les densités sont assez voisins.

CONCLUSIONS

1° Si l'on compare le spectre d'un alcool primaire $R'.C \equiv C.CH^2OH$ (R' étant un radical aliphatique ou un noyau cyclanique séparé de la triple liaison par un CH^2 , comme $C^6H^{11}.CH^2-$) à celui du carbure $R'.C \equiv C.R$ (R étant différent de H ou CH^3), on voit que le remplacement d'un radical R par le groupement CH^2OH ne fait pas varier sensiblement l'aspect du spectre.

Pour l'alcool propargylique $H.C \equiv C.CH^2OH$, par exemple, la raie caractéristique reste exactement à 2 118 comme dans les carbures vrais $H.C \equiv C.R$.

Dans les spectres des autres carbures, on observe, cependant, un très faible déplacement (quelques unités) de la raie forte vers les basses fréquences, et on trouve 2 228 dans le spectre de l'alcool $R'.C \equiv C.CH^2OH$, au lieu de 2 235 dans celui du carbure $R'.C \equiv C.R$, alors que la raie moyenne 2 292 ne subit pas de variation sensible.

Dans le cas de l'alcool $C^6H^5.C \equiv C.CH^2OH$, dérivé du phénylacétylène, comparé aux carbures $C^6H^5.C \equiv C.R$, lorsqu'on remplace le radical R par CH^2OH , la raie 2 238 ne change pas et, cette fois-ci, c'est la raie faible 2 210 du carbure qui est ramenée à 2 198 dans l'alcool, mais l'aspect des raies de l'alcool et leurs *intensités relatives* restent identiques à ce que l'on observe dans le spectre des carbures.

2° Si l'on compare maintenant le spectre d'un alcool secondaire $R'.C \equiv C.CHOH.CH^3$ à celui d'un carbure $R'.C \equiv C.R$ (R toujours différent de H ou CH^3), le remplacement d'un radical

R par le radical *ramifié* — $C \begin{cases} H \\ OH \\ CH^3 \end{cases}$ modifie beaucoup

plus complètement l'aspect du spectre.

La fréquence de la raie forte est augmentée de 20 à 25 unités et passe à 2 250 dans l'alcool $R'.C \equiv C.CHOH.CH^3$ au lieu de 2 235 dans le carbure $R'.C \equiv C.R$. En même temps elle s'élargit beaucoup et devient assez floue surtout du côté des basses fréquences.

D'autre part, la raie moyenne 2 292 du carbure, déplacée elle aussi d'une vingtaine d'unités dans le spectre de l'alcool, s'y affaiblit beaucoup, et dans certains cas, elle disparaît presque complètement.

Le cas de l'alcool $C^6H^5.C \equiv C.CHOH.CH^3$ est, comme toujours, assez particulier. La raie forte 2 238 des carbures $C^6H^5.C \equiv C.R$ y est à peine déplacée (2 233), et en sens inverse des alcools secondaires de la série grasse. Quant à la raie moyenne 2 210, elle a *complètement* disparu, et on n'observe rigoureusement cette fois-ci qu'une seule raie dans la « région acétylénique ».

Il en est de même de l'alcool cyclanique



qui possède une seule raie forte à 2 237. Il est vrai que le fond continu de fluorescence a peut-être empêché une raie faible d'apparaître sur le cliché, mais, en tous cas, la *fréquence* de la raie forte mesurée : 2 237, rapproche davantage ce corps de l'alcool $C^6H^5.C \equiv C.CHOH.CH^3$ ou du carbure $C^6H^{11}.C \equiv C.CH^3$ que des alcools aliphatiques analogues.

CHAPITRE V

ÉTHERS-OXYDES ACÉTYLÉNIQUES DÉRIVÉS DES ALCOOLS PRÉCÉDENTS

J'ai étudié ici les éthers-oxydes méthyliques



des alcools précédents. Ce sont tous des corps nouveaux.

PRÉPARATION DES ÉTHERS-OXYDES

Méthoxy-1 octyne-2 — $C^9H^{16}O$. ou $C^5H^{11}.C \equiv C.CH^2OCH^3$.

Cet éther-oxyde a été préparé de deux façons différentes :

1^o Par action de l'éther chlorométhylque $CH^2Cl.O.CH^3$ (60 g.) sur le magnésien de l'heptyne, obtenu avec 15 g. de magnésium, 75 g. de bromure d'éthyle et 50 g. d'heptyne, suivant la technique habituelle déjà décrite pour la préparation de l'alcool.

Ce procédé donne l'éther-oxyde (44 g.) avec un rendement de 63 o/o.

2^o En méthylant l'octyne-2 ol-1 $C^5H^{11}.C \equiv C.CH^2OH$, de la façon suivante : j'ai sodé 40 g. d'alcool par 20 g. d'amidure de sodium en suspension dans l'éther anhydre. L'alcoolate jaune s'est formé immédiatement; j'ai alors chassé l'éther pour enlever le plus possible d'ammoniac et ajouté 70 g. de sulfate diméthylque étendu d'éther, en chauffant doucement au réchaud électrique. Après une heure de chauffage, j'ai traité par l'eau, décanté et chassé l'éther au bain-marie. J'ai alors fait bouillir l'éther-oxyde ainsi obtenu pendant une

heure environ, au réfrigérant ascendant avec de la potasse diluée pour détruire l'excès de sulfate diméthylique qui ne s'élimine pas facilement par distillation.

Cette méthode donne l'éther-oxyde (35 g.) avec un rendement de 80 o/o par rapport à l'alcool.

Les constantes et les spectres Raman des échantillons obtenus sont *absolument identiques*.

Éther dérivant du carbure.

$$\text{Eb}_{20} = 77^{\circ}5; d_4^{18} = 0,840; n_D^{18} = 1,4383.$$

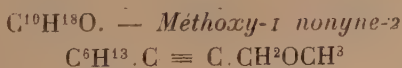
Éther dérivant de l'alcool

$$\text{Eb}_{19} = 77^{\circ}; d_4^{20} = 0,837; n_D^{20} = 1,4380. R_M \text{ calculé} = 43,68. \\ R_M \text{ théor.} = 43,403.$$

C'est un liquide incolore assez mobile dont l'odeur très fine rappelle nettement la violette.

Pour les autres éthers-oxydes, primaires ou secondaires, j'ai employé, presque toujours, la seconde méthode de préparation, puisqu'elle donne de meilleurs rendements et n'oblige pas à mettre en œuvre de nouvelles quantités de carbure acétylénique. D'autre part, l'éther-oxyde obtenu de cette façon reste incolore alors que l'échantillon préparé par l'éther chlorométhylique brunit avec le temps.

Ces éthers sont tous des liquides incolores, qui ne se colorent pour ainsi dire pas, sauf les éthers aromatiques, et jouissent, en général d'une odeur agréable.



J'ai traité 26 g. de nonyne-2 ol-1 par 10 g. d'amidure de sodium et 45 g. de sulfate diméthylique. J'ai obtenu 13 g.

d'éther. Le rendement n'est pas bon, car l'alcool que j'ai traité contenait de l'alcool $C^5H^{11}.C \equiv C.CH^2OH$ (voir chap. IV) et il est passé en tête de distillation 4 à 5 g. de l'éther $C^5H^{11}.C \equiv C.CH^2OCH^3$.

L'éther cherché est un liquide mobile incolore ayant une odeur agréable, mais moins fine que celle du dérivé en C^8 précédemment étudié.

$Eb_{17} = 97^0-98^0$; $d_4^{19} = 0,841$; $n_D^{17} = 1,4408$. R_M calculé = 48,33. R_M théor. = 48,02.

$C^{10}H^{16}O$ — *Méthoxy-1 cyclopentyl-4 butyne-1*

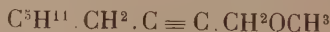


J'ai traité 9 g. d'alcool par 4 g. d'amidure de sodium et 15 g. de sulfate diméthylque. J'ai obtenu 6 g. d'éther-oxyde soit un rendement de 60 o/o.

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable, fruitée, très fine.

$Eb_{15} = 96^0-97^0$; $d_4^{23} = 0,913$; $n_D^{23} = 1,4670$ R_M calculé = 46,16. R_M théor. = 45,82.

$C^{14}H^{18}O$ — *Méthoxy-1 cyclohexyl-4 butyne-1*



J'ai traité 23 g. d'alcool par 10 g. d'amidure de sodium et 35 g. de sulfate diméthylque. L'alcool n'a pas été complètement méthylé, probablement parce qu'il était resté de l'ammoniac qui a détruit une partie du sulfate diméthylque. A la distillation, j'ai eu, en tête, 9 g. d'éther-oxyde ($Eb. = 116^0-118^0$) et 6 g. passant de 118^0 à 134^0 constitués par un mélange d'éther et d'alcool. Une seconde distillation de la fraction de tête m'a donné l'éther pur.

C'est un liquide incolore dont l'odeur est agréable et fleurie.

$Eb_{19} = 117^0-118^0$; $d_4^{20} = 0,918$; $n_D^{16} = 1,4755$. R_M calculé = 50,95. R_M théor. = 50,44.

$C^{10}H^{10}O$ — *Méthoxy-1 phényl-3 propyne-2*



Celui-ci a été préparé par l'éther chlorométhylque et le magnésien du phénylacétylène. 15 g. de magnésium, 75 g. de bromure d'éthyle, 50 g. de phénylacétylène et 60 g. d'éther chlorométhylque m'ont donné 47 g. d'éther, soit un rendement de 65 o/o.

C'est un liquide incolore, qui se colore rapidement à l'air et possède une odeur très forte et peu fine.

$Eb_{16} = 112^05$; $d_4^{20} = 0,995$; $n_D^{20} = 1,5515$. R_M calculé = 46,6. R_M théor. = 44,42. Exalt. = 2,18.

$C^{10}H^{18}O$ — *Méthoxy-2 nonyne-3*



J'ai traité 45 g. d'alcool par 20 g. d'amidure de sodium et 75 g. de sulfate diméthylque, ce qui m'a donné 38 g. d'éther soit un rendement de 76 o/o.

C'est un liquide incolore d'une odeur très fine.

$Eb_{17} = 81^0$; $d_4^{20} = 0,824$; $n_D^{20} = 1,4330$. R_M calculé = 48,54. R_M théor. = 48,02.

$C^{11}H^{18}O$ — *Méthoxy-2 cyclopentyl-5 pentyne-3*



J'ai traité 20 g. d'alcool par 9 g. d'amidure de sodium et 30 g. de sulfate diméthylque. J'ai obtenu 15 g. d'éther, soit un rendement de 70 o/o.

C'est un liquide incolore d'odeur fine et fruitée rappelant l'orange amère.

$Eb_{17} = 99^{\circ}5$; $d_4^{23} = 0,890$; $n_D^{23} = 1,4600$. R_M calculé = 50,75.
 R_M théor. = 50,44.

$C^{12}H^{20}O$ — *Méthoxy-2 cyclohexyl-5 pentyne-3*



J'ai traité 20 g. d'alcool par 10 g. d'amidure de sodium et 35 g. de sulfate diméthylque. J'ai obtenu 30 g. d'éther, soit un rendement de 85 o/o.

C'est un liquide incolore, d'odeur très agréable :

$Eb_{20} = 119^{\circ}0-119^{\circ}5$; $d_4^{23} = 0,893$; $n_D^{26} = 1,4638$. R_M calculé = 55,63. R_M théor. = 55,06.

$C^{11}H^{12}O$ — *Méthoxy-2 phényl-4 butyne-3*



J'ai traité 48 g. d'alcool par 20 g. d'amidure de sodium et 90 g. de sulfate diméthylque. J'ai obtenu 30 g. d'éther, ce qui correspond à un rendement assez faible (50 o/o), mais ce rendement ne signifie rien, car une partie du produit a été perdu par accident.

C'est un liquide incolore, mais qui jaunit rapidement; il possède une très forte odeur aromatique.

$Eb_{20} = 114^{\circ}0-115^{\circ}0$; $d_4^{21} = 0,962$; $n_D^{21} = 1,5350$. R_M calculé = 51,78. R_M théor. = 49,03. Exalt. = 2,75.

Remarque sur les propriétés physiques de ces divers éthers.

Les éthers méthyliques étudiés bouillent 20° à 25° plus bas que les alcools desquels ils dérivent. La différence est un

SPECTRES RAMAN



(L'échantillon étudié m'a été fourni par M. Lespieau).

178	m. l.	e	894	F	e	1 447	m. fl.	e
236	b. fl.	± e	945	f	e	2 118	TF	ke
324	aF	e	1 005	ttf	e	2 828	m	k
516	f	e	1 282	f	e	2 951	m. tl.	k
572	f	e	1 362	f	e	3 002	af. fl. l	k
841	f	c						



367	b. m	e	1 099	m	e	2 216	m	ke
393	f	e	1 113	m	e	2 237	m	ke
803	tf	e	1 192	f. fl.	e	2 282	F	ke
843	f	e	1 221	f	e	2 824	f	k
908	m	e	1 275 ± 3 f. fl.	e	e	2 867 ± 13 b. f.	k	
929	af	e	1 303	m	e	2 920 ± 15 b. F	k	
978	f	e	1 322	m	e	2 964	f	k
1 004	f	e	1 359	m	e			
1 062	m	e	1 444 ± 7 b. F	e	e			



365	m	e	1 277	f. fl.	e	2 282	F	ke
911	m	e	1 304	m	e	2 822	m	ke
954	af	e	1 332	m	e	2 844	f	ke
1 011	f	e	1 359	af	e	2 863	f. fl.	ke
1 063	af	e	1 442 ± 8 aF	e	e	2 903 ± 7 F	ke	
1 098	m	e	2 215	m	ke	2 943	m	ke
1 115	m	e	2 237	m	ke	2 964	f	ke



209	tf	e	1 055	tf. fl.	e	1 450	F	ke
303	ttf	e	1 101	aF	e	2 216	m	ke
332	ttf	e	1 158	ttf	e	2 235	m	ke
369 ± 16 b. m	e	e	1 191	tf	e	2 282	F	ke
894 ± 8 b. af	e	e	1 228	f.	e	2 820	af	k
909	f	e	1 278	f. l.	e	2 868	F	ke
952	f	e	1 313	f	e	2 905	F	ke
1 000	tf. fl.	e	1 356	aF	ke	2 950 ± 10 b. F	ke	
1 019	tf. fl.	e	1 430	af	ke			



368	m	e	1 097	f	e	2 217	m	ke
444	f	e	1 130	af	e	2 234	m	ke
780	m	ke	1 178	af	e	2 281	F	ke
791	f	e	1 253	m	ke	2 821	af	ke
846	af	e	1 268	m	ke	2 852	TF	ke
909	m	ke	1 280	af	ke	2 898	m	k
1 032	aF	ke	1 326	af	ke	2 922	F	ke
1 053	m	ke	1 352	m. l.	ke	2 943	F	ke
1 068	af	e	1 368	f	e			
1 079	m	ke	1 447	F. l	ke			



378	m	e	903	m	e	1 257	F	ke
470	f	e	944	f	e	1 443	m. l.	ke
511	f	e	964	aF	ke	1 491	m	e
521	m	e	984	m	ke	1 600	TF	kfe
554	tf	e	1 001	F	ke	2 200	m	kie
586	af. fl.	e	1 031	f	e	2 240	TF	kie
623	m	e	1 099	af	e	2 944	f. fl.	k
723	b. af	e	1 159	m	ke	3 063	af	k
740	m	e	1 178	m	ke			



330	af. tl.	e	1 114	m	ke	2 308	ttf	ke
433	b. f	e	1 204	af	e	2 799	m	k
504	f. fl.	e	1 221	f	e	2 856	m	k
770	tf	e	1 273	f	e	2 874	m	k
796	f	e	1 303	m	ke	2 903	F	pk
857	m. l.	ke	1 329	aF tl	ke	2 941	F	k
1 064 ± 6	b. af	e	1 445 ± 10	F	ke	2 990	F	qpk
1 084	af	e	2 240	TF l	ke			



139	f. fl.	e	1 017	tf. fl.	e	2 239	F	kie
336 ± 12	b. m	e	1 042	tf. fl.	e	2 304	tf	ke
433	m	e	1 087	l. af	e	2 820	aF	ke
471	ttf	e	1 119	m	ke	2 867	m	ke
547 ± 10	b. af	e	1 154	l. f. fl.	e	2 905	m	ke
738 ± 13	b. f	e	1 206	f. fl.	e	2 938	aF	ke
800	tf. fl.	e	1 328 ± 13	b m	e	2 989	aF	ke
854	aF	ke	1 429	m	ke			
893	l. m	e	1 450	F	ke			



172	af	e	857	f	e	1 345	af	e
257	ttf	e	1 033	aF	e	1 367	af	e
304	tf	e	1 056	m	e	1 446	F. l.	e
334	b. f.	e	1 080	m	e	2 241	TF	ke
366	af	e	1 118	af	c	2 307	ttf	e
438 ± 6	b. m	e	1 175	m	e	2 824	m	ke
483	b. f. fl.	e	1 205	af	e	2 853	TF	ke
723	f	e	1 252	m	e	2 897	m	k
778	m	e	1 268	m	e	2 914	m	k
790	f	e	1 280	f	c	2 939	TF	ke
843	m	e	1 326	m. l.	e	2 990	m	k



187	f. l.	e	711	m. l.	e	1 255	F	ke
270	f. fl.	e	759	m	e	1 322	af. l.	e
345	l. af	e	837	m. l	e	1 446	m. l	ke
374	f. fl.	e	908	aF	ke	1 493	m	ke
439	f. fl.	e	1 000	TF	kife	1 600	TF	kfe
503	af	e	1 028	f. l.	e	2 221	TF	kife
523	m	e	1 103	af	e	2 241	TF	kife
547	ttf	e	1 120	af	ke	2 939	af	ke
561	m	e	1 159	m	ke	2 989	af. fl	ke
582	m	e	1 178	m	ke	3 062	b. m	ke
624	m	e	1 204	f	c			

peu plus grande pour les éthers primaires que pour les secondaires si bien que le point d'ébullition des alcools primaires $\text{R}.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CH}^2\text{OH}$ étant plus élevé (1 à 2°) que celui des alcools secondaires $\text{R}.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CHOH}.\text{CH}^3$, les éthers $\text{R}.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CH}^2\text{OCH}^3$ bouillent un peu plus bas (1° à 2°) que les éthers $\text{R}.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CH}(\text{OCH}^3).\text{CH}^3$.

Cette différence, va d'ailleurs, en s'atténuant au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente, elle n'est plus que de 15° pour l'alcool $\text{C}^6\text{H}^{11}.\text{CH}^2.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CHOH}.\text{CH}^3$ et son éther.

D'autre part, les densités des éthers-oxydes sont inférieures à celles des alcools de 0,04 environ, les indices de 0,02.

2° Si on compare éthers et alcools en $\text{C}^5\text{H}^9.\text{R}$ et $\text{C}^6\text{H}^{11}.\text{R}$,

on trouve des différences analogues à celles observées pour les carbures (voir Chap. III), mais un peu moins accentuées. On a 15° d'écart sur les points d'ébullition, mais indices et densités ne sont pas nettement différents.

CONCLUSIONS

Contrairement à mes prévisions, le spectre Raman d'un éther-oxyde méthylique se montre assez nettement différent de celui de l'alcool correspondant.

Dans le cas de l'éther méthylique de l'alcool propargylique, cependant, la raie 2 118 (caractéristique des acétyléniques vrais) qui se trouve dans l'alcool $\text{H.C} \equiv \text{C.CH}^2\text{OH}$ reste inchangée par méthylation. Il semble bien, d'ailleurs, que cette fréquence 2 118 soit d'une stabilité qui résiste à toutes les influences.

Mais, lorsqu'on passe aux acétyléniques bisubstitués, les spectres d'un alcool et de son éther-oxyde méthylique ne se ressemblent généralement pas.

1° Ethers-oxydes primaires $\text{R.C} \equiv \text{C.CH}^2\text{OCH}^3$.

En série grasse (1), la raie forte 2 228 de l'alcool $\text{R.C} \equiv \text{C.CH}^2\text{OH}$ est *dédoublée* dans l'éther en deux raies moyennes de fréquences 2 217-2 234. Quant à la raie moyenne 2 290 de l'alcool, elle est déplacée de 8 à 10 unités vers les basses fréquences et passe à 2 282.

On observe donc, dans ce cas, 3 raies dans la région acétylénique.

En série aromatique, le spectre de l'éther-oxyde $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C} \equiv \text{C.CH}^2\text{OCH}^3$ n'est pas cette fois-ci différent de celui de l'alcool $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C} \equiv \text{C.CH}^2\text{OH}$ et les deux raies 2 198 et 2 239 de l'alcool se retrouvent, dans l'éther oxyde à 2 200-2 240. C'est donc la même chose à la précision de mes mesures.

2° *Ethers-oxydes secondaires* $R.C \equiv C.CH(OCH^3).CH^3$.

En série grasse ⁽¹⁾, le changement est moins net que pour les éthers primaires. On n'observe pas, cette fois-ci, de dédoublement de raie. Cependant, la raie forte 2 250 de l'alcool est déplacée de 10 unités vers les basses fréquences et se trouve à 2 240 pour l'éther. En même temps, elle change totalement d'aspect : on avait pour l'alcool une raie très large et floue (voir chap. IV), la raie 2 240 de l'éther-oxyde est moins large et beaucoup plus nette. Quant à la raie très faible de l'alcool, elle reste sensiblement à la même place quand on passe à l'éther-oxyde.

En série aromatique, on a également une modification notable du spectre lorsqu'on passe de l'alcool $C^6H^5.C \equiv C.CHOH.CH^3$ à l'éther-oxyde $C^6H^5C \equiv C.CH(OCH^3).CH^3$, la raie forte *unique* 2 233 de l'alcool se dédouble, dans l'éther en deux raies également fortes situées de part et d'autre de la position initiale, à 2 221 et 2 241.

(¹) ou, lorsque l'alcool contient un noyau cyclanique séparé de la triple liaison par un groupement CH^2 , comme $C^6H^{11}.CH^2.C \equiv C.CH^2OH$.

CHAPITRE VI

QUELQUES ACÉTYLÉNIQUES A FONCTIONS VARIÉES

J'ai rassemblé dans ce chapitre une série de composés acétyléniques assez disparates, au premier abord.

Ce sont :

1^o Quelques acétyléniques vrais.

2^o Des acétyléniques bisubstitués portant, à côté d'un carbone triplement lié, des fonctions diverses : oxyde d'éthylène, alcool tertiaire, éther-oxyde méthylique d'alcool tertiaire, ester méthylique d'acide.

Ces différents corps ne paraissent pas avoir un lien de parenté étroit. Je les ai groupés ensemble, car ils possèdent ce caractère commun de présenter une *raie unique* dans la région acétylénique.

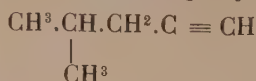
Préparation et description des divers produits étudiés.

Le nonadiyne-1-8 $\text{H.C} \equiv \text{C} . (\text{CH}^2)^5 . \text{C} \equiv \text{CH}$, et les divers oxydes d'éthylène : époxy-1-2 butyne-3, $\text{CH} - \text{CH}^2 - \text{C} \equiv \text{CH}$;

époxy-2-3 chloro-1 pentyne-4, $\text{CH}^2\text{Cl} . \text{CH} - \text{CH} . \text{C} \equiv \text{CH}$;

diépoxy-1-2 5-6 hexyne-3, $\text{CH}^2 - \text{CH} . \text{C} \equiv \text{C} . \text{CH} - \text{CH}^2$

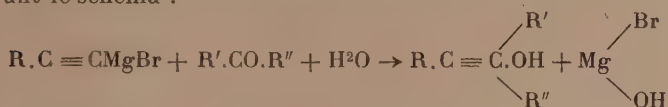
m'ont été fournis par M. Lespieau qui les a décrits antérieurement (27, 28). Je dois le méthyl-5 pentyne-1



à l'obligeance de Mlle Van Risseghem (29). L'octynoate et le nonynoate de méthyle, $C^5H^{11}.C \equiv C.COCH_3$ et $C^6H^{13}.C \equiv C.COCH_3$ viennent de la maison « Organico ». Je les ai soigneusement distillés avant de faire leurs spectres Raman.

Alcools tertiaires.

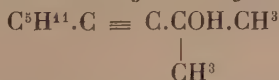
Ils ont été préparés par la méthode de Iozitsch en faisant réagir une cétone sur le magnésien d'un acétylénique, suivant le schéma :



J'ai préparé le magnésien de l'acétylénique comme il est dit plus haut (chap. IV) et ajouté un excès de cétone, goutte à goutte. La réaction, est en général, très énergique et il faut aller très doucement. Après l'addition de la cétone, il est bon de chauffer une heure au réfrigérant ascendant, à la température d'ébullition de l'éther pour bien achever la réaction.

J'ai ensuite détruit le magnésien au chlorure d'ammonium sans jamais ajouter d'acide chlorhydrique, pour éviter *isomérisation* et *déshydratation* possibles.

$C^{10}H^{18}O$ — *Méthyl-2 nonyne-3 ol-2*



Cet alcool a été obtenu déjà par Iozitsch (30) qui donne seulement son point d'ébullition : 94^0-96^0 sous 10 mm.

J'ai traité 30 g. de magnésium, par 150 g. de bromure d'éthyle, 90 g. d'heptyne et 120 g. d'acétone anhydre. Cette opération m'a donné 125 g. d'alcool tertiaire



soit un rendement de 83 o/o.

C'est un liquide incolore, mais qui jaunit très rapidement et possède une odeur de feuilles vertes, il donne un dérivé sodé rouge-brun.

$E_{b_{22}} = 91^0$; $d_4^{22} = 0,856$; $n_D^{22} = 1,4489$. R_M calculé = 48,26.
 R_M théor. = 47,90.

Le spectre Raman de cet alcool montre, outre les raies acétyléniques, trois raies que l'on ne trouve généralement pas dans les spectres des alcools acétyléniques : 1382 tf, 1614 af et 1681 tf. Je les ai attribuées à une impureté. Je pense que l'alcool en question s'est isomérisé partiellement pendant la pose, sous l'influence de la lumière du mercure. Rupe, Messner et Kambli (31) ont montré que, si l'on chauffait

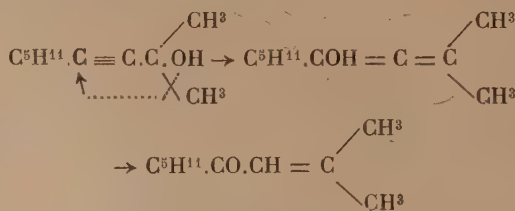
l'alcool $\begin{array}{c} \text{CH}^2 - \text{CH}^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^2 \qquad \text{COH.C} \equiv \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}^2 - \text{CH}^2 \end{array}$ avec une solution

d'acide formique à 10 o/o, pendant plusieurs heures, on obtient l'aldéhyde éthylnique $\text{C}^6\text{H}^{11}.\text{CH} = \text{CH}.\text{CHO}$ par migration d'un oxhydrile.

Si une isomérisation du même genre peut se produire avec l'alcool que j'étudie, on obtient, comme l'a montré

Willemart, dans le cas de l'alcool $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C} \equiv \text{C}.\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{CH}^3 \end{array} \text{OH}$ (32),

une cétone éthylnique, suivant la réaction :



J'ai effectivement chauffé l'alcool avec de l'acide formique dilué suivant les indications de Rupe. Après plusieurs heu-

res, on peut, en faisant agir la semi-carbazide, obtenir une semi-carbazone fondant à 265° , mais en très petite quantité.

D'autre part, j'ai pris de l'alcool fraîchement distillé, qui ne donnait rien avec la semi-carbazide, je l'ai exposé 24 heures à la lumière de l'arc au mercure et, ensuite, j'ai pu obtenir la même semi-carbazone que plus haut fondant à 265° . Malheureusement, la semi-carbazone obtenue est en trop petite quantité pour qu'on puisse revenir à la cétone et identifier celle-ci. Mais, les trois raies dont j'ai parlé plus haut, pourraient très bien appartenir à la cétone éthy-

lénique $C^5H^{11}.CO.CH = C \begin{matrix} \swarrow CH^3 \\ \searrow CH^3 \end{matrix}$: la raie 1382 existe dans

la plupart des éthyléniques, la raie 1614 serait attribuée à la liaison $-CH = C \begin{matrix} \swarrow \\ \searrow \end{matrix}$ conjuguée avec $C = O$ (d'où, abaissement de fréquence par rapport aux carbures mono-éthyléniques) et 1681 à la liaison $C = O$ également abaissée à cause de la conjugaison. D'autre part, la conjugaison des deux liaisons augmentant considérablement l'effet Raman, il suffit de quelques o/o de cétone dans l'alcool pour que la raie éthylénique apparaisse nettement.

J'ai repris les constantes de l'alcool après l'exposition à la lumière, et je n'ai pas trouvé de changement sensible; ce qui prouve que si l'isomérisation a eu lieu, c'est sur une quantité extrêmement faible.

$C^{12}H^{20}O$ — *Cyclohexyl-5 méthyl-2 pentyne-3 ol-2*



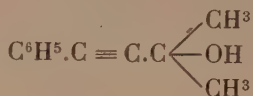
J'ai traité 8 g. de magnésium par 45 g. de bromure d'éthyle, 18 g. de cyclohexylpropyne vrai et 35 g. d'acétone anhydre. J'ai obtenu 22 g. d'alcool tertiaire, soit un rendement de 85 o/o.

C'est un liquide incolore, dont l'odeur est très fine; il donne avec l'amidure de sodium un dérivé sodé rouge-sang.

$E_{b_{16}} = 127^0$; $d_4^{23} = 0,918$; $n_D^{23} = 1,4778$. R_M calculé = 55,48.
 R_M théor. = 54,94.

Il a donné un spectre Raman très pur complètement exempt de raies dans la région 1600.

$C^{11}H^{12}O$ — *Phényl-4 méthyl-2 butyne-3 ol-2*

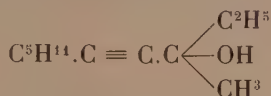


Cet alcool a été décrit par Iozitsch (30) ($F = 53^0$). Je l'ai préparé suivant ses indications, en traitant 15 g. de magnésium par 75 g. de bromure d'éthyle, 50 g. de phénylacétylène et 60 g. d'acétone anhydre. Après avoir chassé l'éther au bain-marie et enlevé le phénylacétylène et l'acétone en excès à 100^0 dans le vide, j'ai fait cristalliser l'alcool dans l'éther de pétrole et obtenu 55 g. de cristaux, soit un rendement de 70 o/o. J'en ai purifié seulement une partie pour prendre le point de fusion et faire le spectre Raman, et le reste a été transformé tel quel en éther-oxyde méthylique.

Malgré 6 cristallisations dans l'éther de pétrole, les aiguilles cristallines sont restées très légèrement jaunes, mais elles fondent bien à 54^0 . La fraction dont j'ai fait le spectre a été distillée six fois à l'intérieur du tube diffusant, jusqu'à ce que le liquide soit complètement incolore et donne, par refroidissement, des cristaux également incolores. Le spectre a été effectué à 60^0 sur l'alcool fondu, grâce à l'obligeance de MM. Prévost et Donzelot qui possèdent à Nancy une installation leur permettant de travailler jusqu'à 100^0 .

Méthyl-3 décyne-4 ol-3 $C^{11}H^{20}O$ ou $C^5H^{11}.C \equiv C.C \begin{cases} C^2H^5 \\ OH \\ CH^3 \end{cases}$

J'ai traité 10 g. de magnésium par 50 g. de bromure d'éthyle, 30 g. d'heptyne et 50 g. de méthyl-éthyl-cétone $C^2H^5.CO.CH^3$, soigneusement rectifié et passant de 77^0 à 78^{05} . Ce traitement m'a donné 47 g. de l'alcool



soit un rendement de 83 o/o.

C'est un liquide incolore, dont l'odeur de feuilles vertes

rappelle beaucoup celle de l'alcool $C^5H^{11}.C \equiv C.C \begin{cases} CH^3 \\ OH \\ CH^3 \end{cases}$. Il

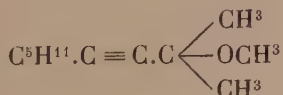
donne avec l'amidure de sodium un dérivé rouge orangé.

$Eb_{18} = 109^0-110^0$; $d_4^{22,5} = 0,854$; $n_D^{22,5} = 1,4500$. R_M calculé = 52,86. R_M théor. = 52,52.

Ethers oxydes méthyliques.

Je les ai préparés exactement comme ceux dérivés des alcools primaires et secondaires, en sodant l'alcool et faisant réagir ensuite un excès de sulfate diméthylique suivant la même technique.

$C^{11}H^{20}O$ — *Méthoxy-2 méthyl-2 nonyne-3*

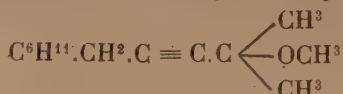


J'ai traité 30 g. d'alcool par 12 g. d'amidure de sodium et 42 g. de sulfate diméthylique, ce qui m'a donné 26 g. d'éther-oxyde soit un rendement de 85 o/o.

C'est un liquide incolore très mobile, dont l'odeur, très agréable, rappelle un peu celle du géranium.

$Eb_{17} = 84^0$; $d_4^{23} = 0,823$; $n_D^{23} = 1,4326$. R_M calculé = 52,99.
 R_M théor. = 52,64.

$C^{13}H^{22}O$ — Méthoxy-2 cyclohexyl-5 méthyl-2 pentyne-3

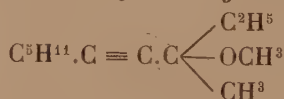


J'ai traité 20 g. d'alcool par 7 g. d'amidure de sodium et 35 g. de sulfate diméthylque, ce qui m'a donné 10 g. d'éther-oxyde et 5 g. d'un mélange d'alcool et d'éther, soit un rendement de 50 o/o seulement en éther pur.

C'est un liquide incolore, mobile, d'une odeur très agréable.

$Eb_{17} = 116^0.117^0$; $d_4^{23} = 0,887$; $n_D^{23} = 1,4633$. R_M calculé = 60,27.
 R_M théor. = 59,67.

$C^{12}H^{22}O$ — Méthoxy-3 méthyl-3 décène-4

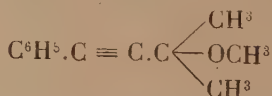


J'ai traité 20 g. d'alcool par 7 g. d'amidure de sodium et 30 g. de sulfate diméthylque. Le traitement habituel m'a donné 17 g. d'éther-oxyde, soit un rendement de 79 o/o.

C'est un liquide très mobile, d'une odeur très agréable.

$Eb_{17} = 99^0.99^05$; $d_4^{23,5} = 0,827$; $n_D^{23,5} = 1,4376$. R_M calculé = 57,72. R_M théor. = 57,26.

$C^{12}H^{14}O$ — Méthoxy-2-phényl-4 méthyl-2 butyne-3



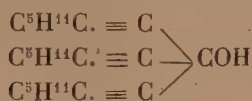
J'ai traité 23 g. d'alcool dissous dans 100 cm³ d'éther anhydre par 12 g. d'amidure de sodium et 42 g. de sulfate

diméthylque. J'ai obtenu 18 g. d'éther-oxyde, soit un rendement de 51 o/o.

C'est un liquide incolore, moins mobile que les éthers, qui possède une odeur très agréable, rosée.

$Eb_{17} = 114^{05}-115^{05}$; $d_4^{24} = 0.945$; $n_D^{24} = 1,5243$. R_M calculé = 56,35. R_M théor. = 54,65. Exalt = 1,70.

$C^{22}H^{34}O$ — *Triheptynylcarbinol*



Cet alcool a été préparé par Mme Manseau en faisant agir l'heptyne-carbonate de méthyle $C^5H^{14}.C \equiv C.CO.OCH^3$ sur le magnésien de l'heptyne. Elle décrira cette préparation dans une publication ultérieure.

Le produit obtenu est un peu jaune et malgré de nombreuses distillations en tube scellé, on ne peut éliminer une très grande fluorescence, qui se traduit par un fond continu intense sur le cliché. Aussi ai-je pu pointer seulement quelques raies.

Les tableaux qui suivent reproduisent les spectres des 16 composés étudiés dans ce chapitre, dans l'ordre où ils ont été énumérés ci-dessus.

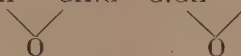
SPECTRES RAMAN

H.C $\equiv$ C.(—CH ²) ⁵ .C $\equiv$ C.H									
341	f	e	1 088	tf	ke	2 863	m	pk	
421	tf	e	1 303	f	ke	2 913	F. fl.	ok	
463	f	e	1 329	m	ke	2 933	F. fl.	ok	
505	f	e	1 436	F	ke	3 301	f	k	
641	b. l. fl.	e	2 118	F	kigfe				
1 068	m	ke	2 841	f	k				

CH ³ — CH — CH ² — C $\equiv$ CH CH³ (une seule excitation : les raies 3.000 n'ont donc pas pu être pointées)									
107	aF. fl.	e	813	m	e	1 339	m	e	
161	F. fl. $\pm$	e	1 110	tf	e	1 444 $\pm$ 10	b. m	e	
338	F	e	1 124	tf	e	2 118	F	fe	
787	f	e	1 280	f	e				

CH — CH ² — C $\equiv$ C.H 									
217	F	$\pm$ e	1 036	f	ke	2 126	F	kigfe	
506	m	ke	1 082	f	e	2 920	aF	ok	
529	af	ke	1 133	f	ke	3 030	F	qpk	
774	aF	ke	1 245	F	ke	3 023	F	qk	
818	m	ke	1 374	aF	ke	3 075	f	ok	
916	aF	ke	1 475	m	e				

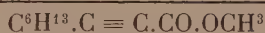
CH ² Cl.CH — CH.C $\equiv$ C.H 									
132	f	$\pm$ e	809	tf	e	1 243	m	ke	
178	m. l	$\pm$ e	880	m	e	1 267	m	ke	
241	m	k $\pm$ e	916	af	e	1 418	m	ke	
325	m	ke	941	tf	e	1 435	f	ke	
357	tf	ke	970	f	e	2 128	F	kigfe	
385	af	e	1 048	f	e	2 965	m	pk	
736	b. f	e	1 082	f	e	3 017	fl. l.	qk	
759	tf	e	1 120	tf	e				
789	tf	e	1 195	f	e				



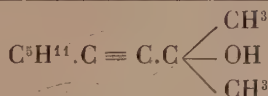
232	m	e	884	m	e	2 253	m. l	ke
786	tf	e	1 243	aF	ke	3 019	m	pk
803	m	e	1 368	aF	ke	3 077	f	k
842	f	e	1 477	f	e			



365	b. l. af	e	952	aF tl.	e	1 329	m	e
474	fl.	e	977	tf	e	1 444 ± 16 b.	tf	e
562	f. l.	e	996	tf	e	1 715	TF	e
588	fl.	e	1 046	f	e	2 238	TF	kgfe
755	m	e	1 061	m	e	2 869 ± 5 b.	fl.	ke
813	m. l.	e	1 082	m	e	2 909	F. fl	ke
838	ttf	e	1 112	F	e	2 939	m. fl.	ke
881	f	e	1 193	af	e	2 960	m fl.	ke
896	fl	e	1 258	m. l	e			
911	af. fl.	e	1 304	m	e			



360	b. l	e	922	m	ke	1 304	m	ke
434	f. fl.	e	946	m	ke	1 330	m	ke
472	f. fl.	e	971	af	ke	1 444 ± 16 b.	tf	ke
561	f. fl.	ke	995	f	e	1 716	TF	e
587	ttf	e	1 011	af	e	2 238	TF	kgfe
755	m	ke	1 064	f	e	2 848	F	ke
801	af	e	1 082	m	ke	2 912	T c	ke
824	af	e	1 115	m	ke	2 959	m	ke
863	f	e	1 191	ttf	e			
888	af	e	1 259	af l	ke			

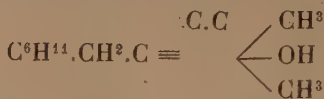


191 ± 7 l. fl.	e	927	m	e	1 306	m	e
304 m. l	e	952	af	e	1 332	m	e
367 tf. fl	e	979	ttf	e	1 445 ± 10	TF	e
406 tf. fl.	e	998	tf	e	2 239	TF	ke
555 af	e	1 058	af	e	2 881	m	ke
576 f	e	1 077	m	e	2 911 ± 5 b. F	F	ke
647 f	e	1 110	aF	e	2 954	F	ke
681 ttf	e	1 134	tf	e	2 986	F	ke
827 f	e	1 168	af	e			
866 af	e	1 218	f	e			

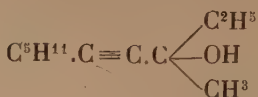
raies d'impuretés (quelques o/o)

1 382	tf	e	1 614	m	e	1 681	f l.	e
-------	----	---	-------	---	---	-------	------	---

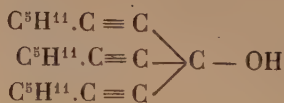
(a) Spectre déjà publié par Bourguet et Daure ; mais refait avec un spectrographe plus dispersif.



131	f	e	826	tf	k	1 279	af	ke
171	f	± e	841	m	ke	1 325	af	ke
313	± 12 f. fl.	e	860	tf	ke	1 350	af	ke
412	± 7 fl.	e	1 032	m	ke	1 443	F	ke
440	m	e	1 055	f	ke	2 237	TF	ke
551	m	e	1 081	m. l.	ke	2 853	TF	ke
580	f. fl.	e	1 131	m	ke	2 900	F	ke
649	f	k	1 173	m	ke	2 921	TF	ke
777	aF	ke	1 251	af	ke	2 942	TF	ke
788	f	e	1 266	m	ke	2 983	TF	ke

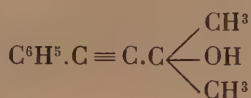


311	± 5 b. m	e	923	f	e	1 329	m	e
433	af. fl.	e	988	af	e	1 447	± 12 b. TF	ke
559	l. fl. f	e	1 058	f	e	2 238	TF	ke
588	f. l. fl.	e	1 080	f	e	2 856	af	ke
630	b. tf	e	1 110	m	ke	2 878	af	ke
783	af	e	1 161	f	e	2 901	F. l	ke
866	m	ke	1 218	f	e	2 940	F. l	ke
913	af	e	1 301	m. l	e	2 979	aF. l	ke

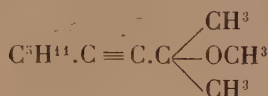


Spectre très incomplet

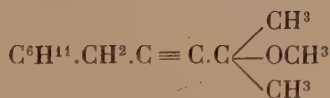
1 307	m	e	1 334	m	e	2 236	F	e
-------	---	---	-------	---	---	-------	---	---



170	m	± e	908	af	e	1 489	m	e
266	tf	e	960	f	e	1 598	TF	kfe
329	af	e	999	F	ke	2 230	TF	kie
561	m. l	ke	1 158	m	ke	2 983	af	k
623	m	ke	1 175	aF	ke	3 058	f. l. fl.	ke
665	f. fl.	e	1 272	b. l. af	e			
757	m	ke	1 447	m	e			



187	af	e	931	m. l	e	1 438	TF	ke
442	f. fl.	e	1 054	tf	e	1 456	F	ke
634	af	e	1 079	af	e	2 236	TF	ke
656	f	e	1 113	af	e	2 825	f	k
765	ttf	e	1 152	af	e	2 851	f	k
786	f	e	1 175	f	e	2 882	f	k
820	m	e	1 261	f. fl.	e	2 909 ± 16	TF. fl.	ke
840	f	e	1 302	m. l	e	2 943	TF	ke
894	f	e	1 333	m	e	2 986	TF	ke



165	m	± e	929	af. l.	e	1 349	f	e
442	m	e	1 032	aF	ke	1 365	ttf	e
557	af	e	1 055	m	ke	1 444	TF	ke
574	f. l. fl.	e	1 078	m	ke	2 234	TF	ke
655	af	e	1 129	f	e	2 824	tf	k
673	m	e	1 151	l. af	e	2 854	TF	ke
779	aF	e	1 174	m	e	2 898	m. fl.	k
790	f	e	1 207	f. l.	e	2 924	TF	ke
821	aF	e	1 252	af	e	2 942	TF	ke
846	af	e	1 268	af	e	2 987	TF	ke
914	af. l.	e	1 326	af	e			

$\text{C}^5\text{H}^{11}.\text{C} \equiv \text{C}.\text{C} \begin{cases} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{OCH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{cases}$											
310 ± 8 m	e		987 ± 10 af. tfl.	e		1 302	m	e			
407 f	e		1 063 af	e		1 332	m	e			
448 af. l.	e		1 083 af	e		1 447 ± 14 TF		ke			
578 ttf	e		1 112 af	e		2 236	TF	ke			
595 f	e		1 125 af	e		2 824	f	k			
625 f	e		1 153 tf	e		2 856	f	k			
769 af	e		1 172 af	e		2 880	f	k			
848 af. l tfl.	e		1 195 tf	e		2 912 ± 12 F		ke			
878 m	e		1 222 tf	e		2 939	TF	ke			
922 m	■		1 236 tf	e		2 986	TF	ke			

$\text{C}^6\text{H}^5.\text{C} \equiv \text{C}.\text{C} \begin{cases} \text{CH}^3 \\ \text{OCH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{cases}$											
168 m	± e		870 m	ke		1 443	af	ke			
255 af	e		947 m	ke		1 455	f	e			
338 ± 5 af	e		1 000 F	kie		1 491	af	ke			
472 m	e		1 029 f	e		1 600	TF	kife			
537 af	e		1 076 f	e		2 215	F	kie			
559 m	ke		1 121 f	e		2 238	TF	kigfe			
587 af	ke		1 160 af	ke		2 783	tf	ke			
623 m	ke		1 175 aF	ke		2 943	f	ke			
656 m	ke		1 187 tf. fl.	ke		2 990	af. l.	ke			
758 af	ke		1 220 m. l.	ke		3 063	b. af. fl.	ke			
790 af	ke		1 278 ± 6 m	ke							

CONCLUSIONS

Acétyléniques vrais.

L'isohexyne vrai présente, comme on pouvait s'y attendre, une raie forte à 2 118, identique à celle que nous avons toujours trouvé jusqu'à présent pour tous les acétyléniques vrais.

Les deux oxydes d'éthylène acétyléniques vrais, au contraire, voient leur raie acétylénique se déplacer à 2 126. Ce fait est assez surprenant puisque, jusqu'ici, nous n'avions jamais observé de grosses variations de la fréquence 2 118.

C'est le premier cas où nous voyons une augmentation sensible de la fréquence 2 118 des acétyléniques. Je rappelle pourtant que le radical phényle produit un abaissement de celle-ci et que la raie du phénylacétylène se trouve à 2 111 (1).

Acétyléniques substitués.

Les alcools tertiaires et leurs éthers méthyliques, les esters méthyliques, l'oxyde d'éthylène étudiés ont, cette fois-ci, *une seule raie* dans la région acétylénique. Cette raie est, pour tous, à peu près à la même place ; 2 236, 2 240, sauf pour le composé : $\text{CH}^2 - \text{CH.C} \equiv \text{C.CH} - \text{CH}^2$ où elle

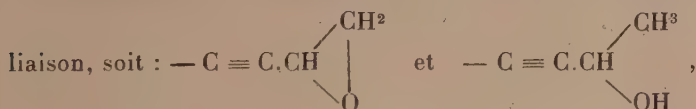


atteint 2 253. On a, ici, une influence comparable à celle que l'on observe, pour le composé $\text{CH}^2 - \text{CH.C} \equiv \text{CH}$, sur la



raie des acétyléniques vrais : 2 118.

On avait déjà trouvé une fréquence voisine de 2 250 pour les alcools secondaires $\text{R.C} \equiv \text{C.CHOH.CH}^3$ (voir chap. IV), ce qui n'est pas très étonnant, car les enchaînements d'atomes se ressemblent, pour les deux séries, au voisinage de la triple

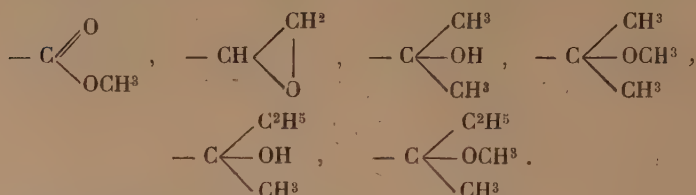


mais la raie des alcools secondaires est large et floue alors que celle de l'oxyde d'éthylène est très nette.

D'autre part, les radicaux d'alcools secondaires n'ont pas d'influence sur la fréquence des acétyléniques vrais et les alcools de Lombard $\text{CH}^3.\text{CH} = \text{CH.CHOH.C} \equiv \text{CH}$ et $\text{CH}^2 = \text{CH.CHOH.C} \equiv \text{CH}$ m'ont donné des fréquences très voisines de 2 118.

La seule chose remarquable à retenir de cette étude, c'est que tous ces corps n'ont plus, comme je l'ai dit, qu'une *seule raie acétylénique*, et on peut remarquer, d'autre part,

qu'ils sont tous substitués par un radical *ramifié* assez « encombrant » :

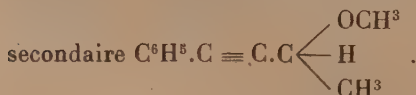


Je rappelle que pour les alcools secondaires



et leurs éthers méthyliques, la seconde raie était considérablement affaiblie (voir chap. IV et V).

Il est à remarquer, d'autre part, que dans le cas des alcools tertiaires les spectres des alcools et des éthers-oxydes méthyliques sont assez voisins, sauf dans le cas du dérivé aromatique où la raie forte 2 230 de l'alcool se dédouble en deux raies : 2 215-2 238 comme dans le cas de l'éther-oxyde



CONCLUSIONS GÉNÉRALES

En résumé, j'ai étudié, dans ce travail, les spectres de 65 composés acétyléniques. Je vais essayer de dégager, ici, les conclusions les plus importantes auxquelles je suis arrivée. Je n'ai parlé, jusqu'à présent, que des raies acétyléniques ou presque; or, pour certains groupes de corps d'autres raies peuvent être intéressantes.

I. — *Dérivés contenant des noyaux.*

J'ai étudié, en particulier, plusieurs séries de corps contenant des noyaux phényle, cyclopentyle et cyclohexyle, et les noyaux sont, en général, caractérisés par une série de fréquences. Je vais essayer de voir si l'on retrouve ces fréquences caractéristiques dans les spectres des divers composés étudiés.

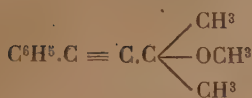
*Raies caractéristiques
du noyau benzénique monosubstitué.*

Kohlrausch (33) a donné comme moyenne des raies caractéristiques du noyau benzénique monosubstitué les fréquences suivantes : 620, 1 003, 1 030, 1 166, 1 600 et 3 055. Sur la planche II, j'ai dessiné les spectres des dérivés du phénylacétylène étudiés (¹), le spectre du phénylacétylène lui-même étant emprunté à Bourguel et Daure (1). J'indique dans le tableau qui suit les fréquences du noyau relevés dans chaque spectre.

(¹) Le spectre 9 de la planche II est incomplet.

Moyenne Kohlrausch

	620	1 003	1 030	1 166	1 600	3 055
$C^6H^5.C \equiv CH$						
	623 m	1 000 F	1 023 f	$\left\{ \begin{array}{l} 1 158 f \\ 1 178 m \end{array} \right.$	1 601 F	3 059 aF
$C^6H^5.C \equiv C.CH^3$						
	623 f	1 002 F		$\left\{ \begin{array}{l} 1 158 m \\ 1 178 af \end{array} \right.$	1 601 F	3 063 m
$C^6H^5.C \equiv C.C^2H^5$						
	624 m	999 F	1 016 af	$\left\{ \begin{array}{l} 1 159 m \\ 1 177 m \end{array} \right.$	1 601 TF	3 061 m
$C^6H^5.C \equiv C.C^3H^7$						
	624 m	1 000 aF	1 029 af	$\left\{ \begin{array}{l} 1 158 m \\ 1 177 m \end{array} \right.$	1 600 TF	3 061 m
$C^6H^5.C \equiv C.CH^2.CH = CH^2$						
	624 af	1 002 af		$\left\{ \begin{array}{l} 1 160 af \\ 1 179 af \end{array} \right.$	1 600 TF	3 060 aF
$C^6H^5.C \equiv C.CH^2OH$						
	623 m	1 001 F	1 027 m	$\left\{ \begin{array}{l} 1 160 m \\ 1 179 m \end{array} \right.$	1 600 TF	3 062 m
$C^6H^5.C \equiv C.CH^2OCH^3$						
	623 m	1 001 F	1 031 m	$\left\{ \begin{array}{l} 1 159 m \\ 1 178 m \end{array} \right.$	1 600 TF	3 063 m
$C^6H^5.C \equiv C.CHOH.CH^3$						
	623 af	1 000 F	1 028 m	$\left\{ \begin{array}{l} 1 159 m \\ 1 177 m \end{array} \right.$	1 600 TF	3 062 m
$C^6H^5.C \equiv C.CH(OCH^3).CH^3$						
	624 m	1 000 TF	1 028 m	$\left\{ \begin{array}{l} 1 159 m \\ 1 178 m \end{array} \right.$	1 600 TF	3 062 m
$C^6H^5.C \equiv C.C \begin{array}{l} \swarrow CH^3 \\ \rightarrow OH \\ \searrow CH^3 \end{array}$						
	623 m	1 000 TF		$\left\{ \begin{array}{l} 1 158 m \\ 1 175 af \end{array} \right.$	1 598 TF	3 058 m



$$624 \text{ m} \quad 1000 \text{ F} \quad 1029 \text{ f} \quad \left\{ \begin{array}{l} 1160 \text{ af} \\ 1175 \text{ aF} \end{array} \right. \quad 1600 \text{ TF} \quad 3063 \text{ af}$$

On voit que, à part la raie 1030 qui ne se retrouve pas nettement sur tous les clichés, les dérivés du phénylacétylène possèdent tous les raies du noyau benzénique indiquées par Kohlrausch avec cette particularité que la raie 1160 y est dédoublée en deux raies de fréquences : 1158 et 1178.

Raies caractéristiques du noyau cyclopentyle.

Godchot (34) a indiqué quatre fréquences du cyclopentane comme caractéristiques du cycle saturé en C^5 . Voici comment elles se retrouvent dans les spectres des divers composés que j'ai étudiés :

Cyclopentane (Godchot)	889	1032	1205	1290	} Spectre in-complet
$\text{C}^5\text{H}_9.\text{C} \equiv \text{CH}$	893 m	1011 af		1295 m	
$\text{C}^5\text{H}_9.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CH}^3$	887 aF	1030 m		1291 f	
$\text{C}^5\text{H}_9.\text{CH}^2.\text{C} \equiv \text{CH}$	890 m	1019 af	1224 af	1310 af	
$\text{C}^5\text{H}_9.\text{CH}^2.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CH}^3$	891 aF	1017 tf	1224 f	1309 af	
$\text{C}^5\text{H}_9.\text{CH}^2.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CH}^2\text{OH}$	891 m	1018 m	1224 f	1312 af	
$\text{C}^5\text{H}_9.\text{CH}^2.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CH}^2\text{OCH}^3$	894 af	1019 tf	1228 f	1313 f	
$\text{C}^5\text{H}_9.\text{CH}^2.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CHOH}.\text{CH}^3$	889 aF			1314 m	
$\text{C}^5\text{H}_9.\text{CH}^2.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CH}.\text{OCH}^3$	893 m	1017 tf	1206 f	1328 m	
 CH^3					

Il semble, ici, que l'accord soit moins bon que dans le cas précédent. Seule, la raie assez forte 890 se conserve avec des variations de fréquence insignifiantes, dans les spectres de tous ces dérivés, et c'est elle seule, à mon avis, qui peut caractériser d'une façon certaine le cycle saturé en C^5 . Quant aux autres, elles sont très affaiblies, souvent déplacées, et se trouvent dans des régions du spectre assez encombrées si bien qu'il est à peu près impossible de les identifier à coup sûr.

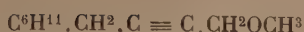
Raies caractéristiques du noyau cyclohexyle.

C'est encore Godchot (35) qui a indiqué les cinq raies du cyclohexane qui caractérisent le cycle saturé en C^6 . Ces fréquences se retrouvent beaucoup mieux que celles du cycle saturé en C^6 , comme l'indique le tableau suivant :

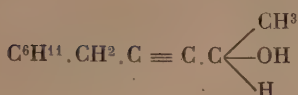
Cyclohexane (Godchot)

	440	801	1029	1165	1268
$C^6H^{11}.CH^2.CBr \equiv CH^2$ (1)					
	446 af	781 aF	1033 aF	1156 m	1257 m
		791 aF			1278 m
$C^6H^{11}.CH^2.CH \equiv CH^2$ (1)					
	445 af	781 m	1031 aF	1160 af	1252 F
		791 m			1269 m
$C^6H^{11}.C \equiv CH$					
	430 af	780 aF	1031 F	1138 m	1266 F
				1182 af	
$C^6H^{11}.C \equiv C.CH^3$					
	428 af	756 m	1030 m	1157 f	1265 f
		807 m		1182 m	
$C^6H^{11}.CH^2.C \equiv CH$					
	440 af	778 aF	1032 F	1129 m	1252 m
				1175 m	1268 m
$C^6H^{11}.CH^2.C \equiv C.CH^3$					
	491 af	780 m	1032 aF	1123 f	1252 m
				1175 af	
$C^6H^{11}.CH^2.C \equiv C.CH^2OH$					
	448 tf	778 aF	1032 aF	1129 af	1251 m
				1175 m	1267 m

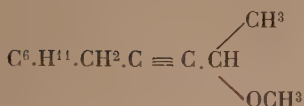
(1) Exemples empruntés à M. Piaux



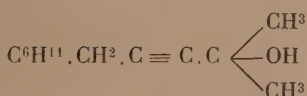
444 f	780 m	1032 aF	$\left\{ \begin{array}{l} 1130 \text{ af} \\ 1178 \text{ af} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1253 \text{ m} \\ 1268 \text{ m} \end{array} \right\}$
-------	-------	---------	--	--



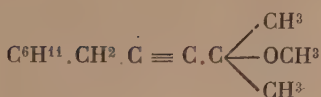
444 f	781 m	1034 aF	$\left\{ \begin{array}{l} 1132 \text{ f} \\ 1176 \text{ af} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1253 \text{ m} \\ 1269 \text{ m} \end{array} \right\}$
-------	-------	---------	---	--



438 m	778 m	1033 aF	$\left\{ \begin{array}{l} 1118 \text{ af} \\ 1175 \text{ m} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1252 \text{ m} \\ 1268 \text{ m} \end{array} \right\}$
-------	-------	---------	---	--



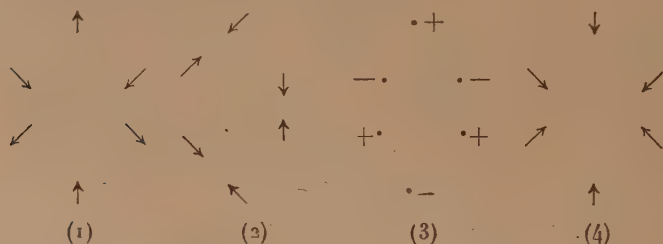
440 m	777 aF	1032 m	$\left\{ \begin{array}{l} 1131 \text{ m} \\ 1173 \text{ m} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1251 \text{ m} \\ 1266 \text{ m} \end{array} \right\}$
-------	--------	--------	--	--



442 m	779 aF	1032 aF	$\left\{ \begin{array}{l} 1129 \text{ f} \\ 1174 \text{ m} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1252 \text{ m} \\ 1268 \text{ m} \end{array} \right\}$
-------	--------	---------	--	--

A part la raie 445 qui ne se retrouve pas très intense sur tous les clichés, les raies du cycle saturé en C^6 , indiquées par Godchot, se retrouvent nettement dans tous les spectres des dérivés acétyléniques de la série cyclanique. De plus, en général, la raie 1160 est dédoublée en deux raies : 1135 et 1175, la raie 1268 est généralement accompagnée d'une seconde raie de même intensité à 1252, et, dans le spectre du cyclohexyl-1 propyne-1, la raie assez forte 780 est remplacée par les deux raies moyennes 756 et 807.

Le cycle saturé en C^6 possède donc quatre raies bien caractéristiques : 780, 1 032, 1 160 et 1 268, alors que le noyau cyclopentyle n'en possède pratiquement qu'une seule. Cette constatation expérimentale, un peu surprenante au premier abord, s'explique assez bien par le fait que le cycle en C^6 possédant un axe de symétrie d'ordre 6, il y a beaucoup plus de formes de vibrations symétriques possibles que pour le cycle en C^5 ; par exemple, les formes de vibrations suivantes sont symétriques pour le cycle en C^6



alors que seule la vibration (4) ou *pulsation* du noyau est symétrique pour le cycle en C^5 , soit :



II. DÉRIVÉS ACÉTYLÉNIQUES VRAIS

J'ai étudié, au cours de ce travail, quelques composés acétyléniques vrais. Bourguel et Daure (1) ont indiqué trois raies caractéristiques de ces composés. Voici comment elles se retrouvent dans les spectres de ceux que j'ai étudiés :

$C^5H^{11}.C \equiv CH$	345 aF	2 118 TF	3 306 af	B. et D.
$C^5H^9.CH^2.C \equiv CH$	340 aF	2 119 TF	3 310 b.ttf	
$C^6H^{11}.CH^2.C \equiv CH$	337 aF	2 118 TF	3 310 b.tf	

(1) La forme (3) représente des vibrations perpendiculaires au plan du noyau.

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$ CH_3	338 F	2 118 TF	{ raies 3 000 non pointées.
$\text{HC} \equiv \text{C} (\text{CH}_2)^5 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$	341 aF	2 118 TF	
$\text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$	356 m	2 111 TF	3 294 f B. et D.
$\text{C}^3\text{H}_9 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$		2 116 TF	3 303 b.tf
$\text{C}^6\text{H}_{11} \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$		2 118 F	3 308 b.tf
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH} - \text{CH} \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$ $\diagup \quad \diagdown$ O		2 127 F	{ fond continu très intense, qui ne per- met pas de pointer une raie faible.
$\text{CH}_2 - \text{CH} \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$ $\diagdown \quad \diagup$ O		2 126 F	

Les deux raies : 2 118 très forte et 3 300 faible se retrouvent donc chez tous, mais la raie forte 345 qui existe dans les spectres des quatre premiers, disparaît lorsque le carbone voisin du carbone triplement lié est tertiaire. Il est vrai qu'elle subsiste à 356 pour le phénylacétylène, mais, elle y est très affaiblie.

III. DÉRIVÉS ACÉTYLÉNIQUES MÉTHYL SUBSTITUÉS

J'ai indiqué, dans le second chapitre, que les acétyléniques méthyl substitués étaient caractérisés par quatre raies fortes qui les distinguaient nettement des autres carbures acétyléniques bisubstitués. J'ai retrouvé ces raies plus tard, au cours de ce travail, dans les spectres des nouveaux carbures acétyléniques méthylsubstitués. Je groupe, ici, tous les résultats obtenus :

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_3$	375 F	1 381 F	2 238 F	2 316 m
$\text{C}^2\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_3$	380 F	1 380 F	2 238 F	2 304 m
$\text{C}^3\text{H}_7 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_3$	373 F	1 383 F	2 238 F	2 304 m
$\text{C}^4\text{H}_9 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_3$	374 F	1 382 F	2 235 F	2 303 m
$\text{C}^5\text{H}_{11} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_3$	376 F	1 380 F	2 234 F	2 303 m
$\text{C}^6\text{H}_{13} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_3$	375 F	1 380 F	2 233 F	2 303 m
$\text{C}^5\text{H}_9 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_3$	375 F	1 379 F	2 234 F	2 302 m
$\text{C}^6\text{H}_{11} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_3$	376 F	1 380 F	2 235 F	2 303 m
$\text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_3$	383 m	1 381 af	{ 2 214 TF 2 253 TF	{

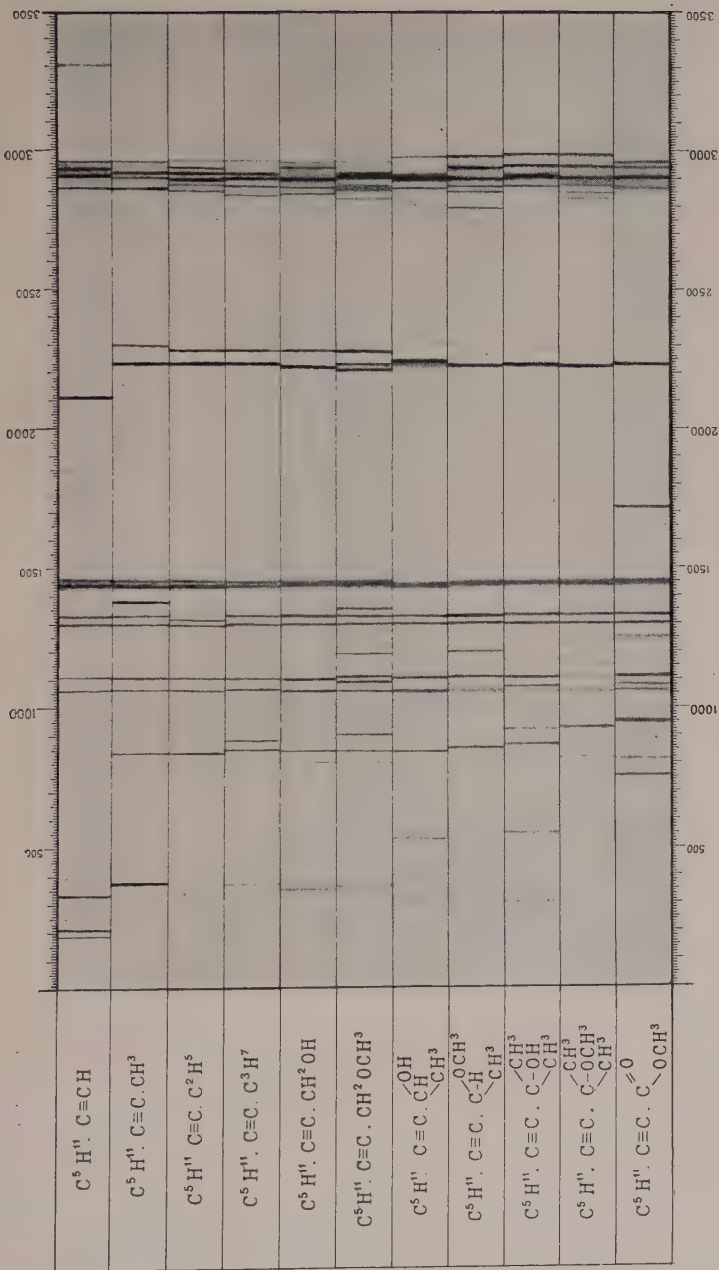
$C^5H^9.C \equiv C.CH^3$		1 381 aF	2 239 TF	} 2 280 tf 2 320 tf
$C^6H^{11}.C \equiv C.CH^3$		1 380 aF	2 239 TF	
				} 2 259 f 2 316 f

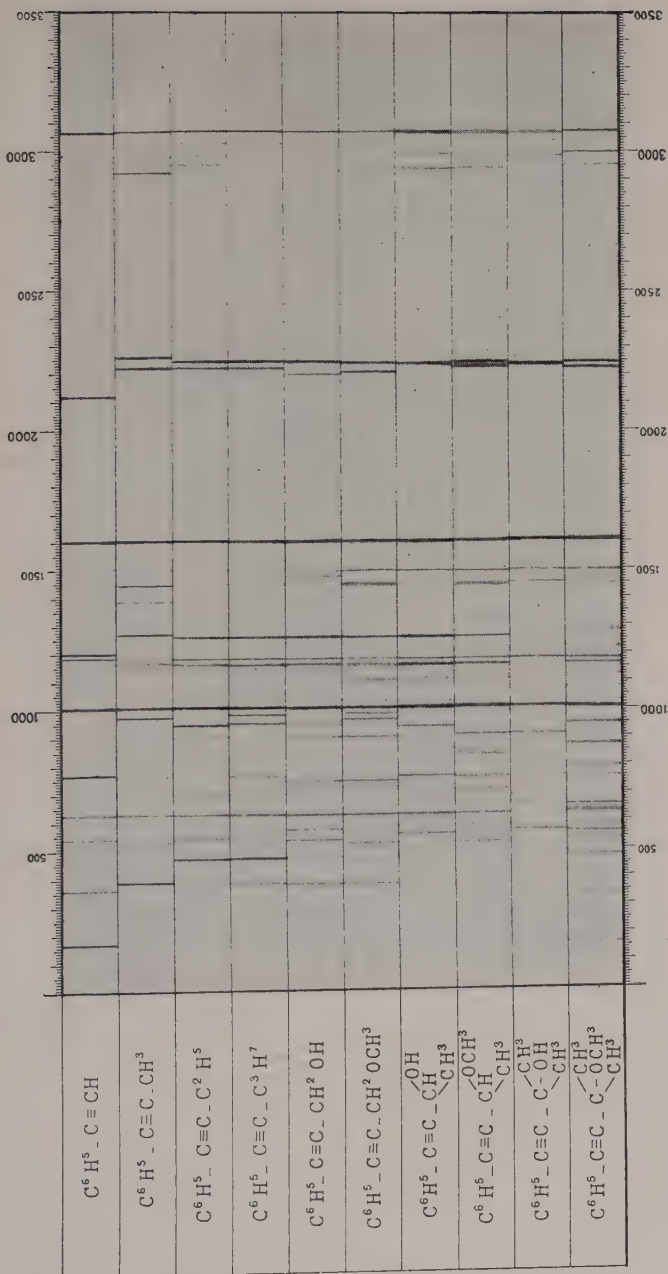
Je laisse pour l'instant de côté toute considération sur les raies de la région 2 200-2 300 sur lesquelles je reviendrai tout à l'heure. Je constate que la raie 1 381 se maintient dans tous les cas, alors que la raie 375 légèrement déplacée vers les hautes fréquences et très affaiblie dans le spectre du phényl-1 propyne-1, disparaît complètement pour les deux carbures cyclaniques dans lesquels le noyau est au voisinage immédiat de la triple liaison. Ce résultat est tout à fait comparable à celui que nous avons obtenu pour la raie 345 des acétyléniques vrais.

IV. — DÉRIVÉS ACÉTYLÉNIQUES BISUBSTITUÉS QUELCONQUES

Je vais résumer, maintenant, dans un tableau, les résultats que j'ai obtenus dans les divers cas, pour les « raies acétyléniques » des dérivés bisubstitués. La planche I donne le dessin des dérivés de l'heptyne, la planche II les dérivés du phénylacétylène (Le spectre 9 est incomplet sur la planche II).

$CH^3.C \equiv C.CH^3$	2 238 F	2 316 m
$R.C \equiv C.CH^3$	2 233 F	2 303 m
$R.C \equiv C.R'$	2 233 F	2 293 m
$C^6H^5.C \equiv C.CH^3$	{ 2 214 TF 2 253 TF	
Cyclanyl. $C \equiv C.CH^3$		deux raies très faible
$C^6H^5.C \equiv C.R'$	2 239 TF	2 210 m
$R.C \equiv C.CH^2OH$	2 238 F	2 290 m
$R.C \equiv C.CH^2OCH^3$	{ 2 216 m 2 234 m	2 282 F





$C^6H^5.C \equiv C.CH^2OH$	2 239 TF	2 198 m
$C^6H^5.C \equiv C.CH^2OCH^3$	2 240 TF	2 200 m
$R.C \equiv C.CHOH.CH^3$	2 250 F.1	2 312 tf
$R.C \equiv C.CH(OCH^3).CH^3$	2 240 TF	2 307 tf
$C^6H^5.C \equiv C.CHOH.CH^3$	2 233 TF	
$C^6H^5.C \equiv C.CH(OCH^3).CH^3$	{ 2 221 TF	
$C^6H^{11}.C \equiv C.CHOH.CH^3$	2 241 TF	
$C^6H^{11}.C \equiv C.CHOH.CH^3$	2 237 F	
$R.C \equiv C.C \begin{cases} CH^3 \\ OH \\ CH^3 \end{cases}$	2 239 TF	
$R.C \equiv C.C \begin{cases} CH^3 \\ OCH^3 \\ CH^3 \end{cases}$	2 236 TF	
$C^6H^5.C \equiv C.C \begin{cases} CH^3 \\ OH \\ CH^3 \end{cases}$	2 230 TF	
$C^6H^5.C \equiv C.C \begin{cases} CH^3 \\ OCH^3 \\ CH^3 \end{cases}$	{ 2 215 F	
$R.C \equiv C.C \begin{cases} C^2H^5 \\ OH \\ CH^3 \end{cases}$	2 238 TF	
$R.C \equiv C.C \begin{cases} C^2H^5 \\ OCH^3 \\ CH^3 \end{cases}$	2 236 TF	
$R.C \equiv C.C \begin{cases} O \\ OCH^3 \end{cases}$	2 238 TF	
$CH^3 - CH.C \equiv C.CH - CH^2$	2 253 TF	

Les radicaux R et R' sont des radicaux saturés différents de H ou CH³, ou bien des radicaux de la série cyclanique dans lesquels le noyau est séparé de la triple liaison par un groupement CH².

Ce tableau montre que les spectres des acétyléniques

bisubstitués possèdent soit une raie très forte, soit deux raies d'intensités inégales (une très forte, l'autre moyenne ou faible) dans la région 2 200-2 300 caractéristique des triples liaisons.

A. — *Etude de la raie forte.*

La raie forte a une fréquence qui varie peu avec les substitutions. Elle est légèrement abaissée pour les alcools primaires (2 228) par rapport aux carbures (2 233) en série grasse, élevée pour les alcools secondaires (2 250) et les oxydes d'éthylène (2 253) par rapport aux mêmes carbures. Elle est parfois dédoublée pour quelques éthers-oxydes et dérivés du phénylacétylène, mais, en moyenne, elle se maintient *très forte* entre 2 230 et 2 240.

B. — *Etude de la raie moyenne.*

La raie moyenne est sujette à des variations beaucoup plus importantes.

1° *Dérivés à chaînes latérales saturées.*

Pour tous ces dérivés, la fréquence de la raie moyenne, quand elle existe, est plus élevée que celle de la raie forte.

Elle est déplacée de dix unités vers les hautes fréquences chaque fois qu'on remplace, dans un carbure de formule $R.C \equiv C.R'$, un des radicaux R ou R' par CH^3 . Elle est, de même, déplacée vers les hautes fréquences quand on passe du carbure $R.C \equiv C.R'$ à l'alcool secondaire $R.C \equiv C.CHOH.CH^3$ ou à son éther méthylique. Au contraire, sa fréquence est abaissée d'une dizaine d'unités quand on passe du carbure $R.C \equiv C.R''$ ou de l'alcool primaire $R.C \equiv C.CH^2OH$ à son éther méthylique $R.C \equiv C.CH^2OCH^3$.

2° *Composés dérivant du phénylacétylène.*

Dans ce cas, la fréquence de la raie moyenne, quand elle existe, est inférieure à celle de la raie forte. Elle est abaissée

d'une dizaine d'unités quand on passe du carbure $C^6H^5.C \equiv C.R$ à l'alcool primaire $C^6H^5.C \equiv C.CH^2OH$ ou à son éther-oxyde méthylique $C^6H^5.C \equiv C.CH^2.OCH^3$, comme dans le cas précédemment étudié.

Enfin, pour les dérivés à chaîne latérale saturée comme pour les dérivés du phénylacétylène, cette raie moyenne s'affaiblit considérablement ou même, le plus souvent, disparaît complètement, lorsque un ou les deux substituants de l'acétylène sont des radicaux *ramifiés très encombrants* : elle n'est que très affaiblie pour les alcools secondaires aliphatiques $R.C \equiv C.CHOH.CH^3$ ou leurs éthers-oxydes méthyliques ainsi que pour le carbure $C^6H^{11}.C \equiv C.CH^3$ (elle est, de plus, dédoublée dans ce cas); elle disparaît complètement pour les alcools tertiaires, les esters méthyliques, les oxydes d'éthylène etc.

Ces résultats sont, de prime abord, assez décevants et ne rappellent en rien ceux que l'on obtient avec les dérivés éthyléniques. En effet, je rappelle que, dans le cas des éthyléniques, chaque fois que l'on obtient plusieurs raies dans la région 1600, on a, ou bien plusieurs doubles liaisons dans la molécule, ou bien un mélange d'isomères.

On ne peut songer ici à des isomères de position, puisque, d'une part, les acétyléniques vrais ont des fréquences bien inférieures à celles que l'on trouve dans les spectres des acétyléniques bisubstitués; d'autre part, on obtient à peu de chose près les deux mêmes fréquences quelle que soit la place de la triple liaison dans la molécule d'un acétylénique bisubstitué; et qu'enfin l'octyne-2 préparé par deux procédés différents (voir chap. II) a donné des spectres identiques tant au point de vue de la *fréquence* des « raies acétyléniques » que de leurs *intensités relatives*.

On ne peut songer non plus à une forme allénique $R.C=C=C.R'$ puisque la fréquence caractéristique de l'allène et de ses dérivés se trouve dans la région 1074-

1 100 (36) et qu'ils n'ont aucune raie dans l'intervalle 1 500-2 700.

Donc, s'il y a des isomères, ce sont des formes que la représentation classique des acétyléniques ne peut pas prévoir.

Je pense que la raie très forte qui est assez peu variable, doit correspondre à la formule classique $R.C \equiv C.R'$ et que la raie moyenne serait celle d'une forme « activée » qui ne pourrait se produire, par empêchement stérique, lorsque les substituants de l'acétylène sont trop volumineux ; c'est pourquoi, dans tous les cas où l'on a des radicaux ramifiés, cette seconde raie disparaîtrait.

Le problème qui se pose est donc de savoir quelle peut être cette seconde forme.

Ingold (37) a montré que, à une température suffisamment élevée, l'acétylène pouvait exister sous deux formes : la forme habituelle $H.C \equiv C.H$ et une forme qu'il appelle l'iso-

acétylène et qu'il écrit $\begin{array}{c} H \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ H \end{array} = C$ avec un carbone divalent.

Cette seconde forme est mise en évidence par l'oxydation, au cours de laquelle il obtient le cétène $CH^2 = C = O$. Il a montré, de même, que les dérivés halogénés pouvaient exister, eux aussi, sous la forme ordinaire $ClC \equiv CH$ et sous

la forme iso : $\begin{array}{c} Cl \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ H \end{array} = C$ cette dernière forme étant déter-

minée par action de l'iode.

Je me demande si les acétyléniques bisubstitués ne pourraient pas exister, eux aussi, sous les deux formes $R.C \equiv C.R'$

et $\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ R' \end{array} = C$ que j'écrirais plus volontiers $\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ \overset{+}{C} \\ \diagdown \\ R' \end{array} \equiv \bar{C}$, un

des carbones ayant cédé un électron à l'autre, ceci, par analogie avec l'oxyde de carbone que Langmuir écrit $\bar{C} \equiv \overset{+}{O}$ (4).

Cette hypothèse, peut-être un peu audacieuse, a les avantages suivants : d'abord, elle conserve une triple liaison ; ensuite, les deux substituants étant sur le même carbone, on comprend facilement que, s'ils sont trop volumineux, ils ne puissent pas arriver à se placer et que cette forme soit interdite.

Evidemment, elle a aussi des défauts et n'explique pas tout. D'abord, elle ne montre pas pourquoi la raie la plus forte, que j'attribue à la forme normale, est quelquefois dédoublée ; ensuite, on ne voit pas très bien pourquoi l'acétylène et les acétyléniques vrais n'ont pas aussi deux raies dans la région 2 100-2 300. Il est vrai que l'hydrogène ayant un poids atomique très faible, on peut admettre que la valeur de la force qui relie les deux atomes de carbone entre eux ne dépend pas de la position des atomes d'hydro-

gène et que les deux molécules $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}^+ \equiv \bar{\text{C}} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ et $\text{R.C} \equiv \text{C.H}$ ont

la même fréquence alors que celles-ci sont différentes pour

les molécules $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}^+ \equiv \bar{\text{C}} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$ et $\text{R.C} \equiv \text{C.R}'$.

Je crois donc que, malgré ses défauts et son peu de certitude, cette hypothèse valait la peine d'être signalée. En tous cas, je ne vois pas d'autre explication plausible, pour le moment.

TABLE DES PRODUITS

J'ai rassemblé, ici, tous les produits nouveaux que j'ai préparés au cours de ce travail.

Le premier tableau indique les produits qui avaient déjà été obtenus par d'autres auteurs, mais que ceux-ci avaient incomplètement décrits.

Le second contient la liste des produits entièrement nouveaux.

Pour la description de chacun de ces produits, je renvoie à la page correspondante du présent mémoire.

TABLEAU I

Nom du corps	Formule	Page
Butyne-2	$\text{CH}_3.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CH}_3$	13
Heptyne-2	$\text{C}^4\text{H}^9.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CH}_3$	14
Cyclohexylacétylène	$\text{C}^6\text{H}^{11}.\text{C} \equiv \text{C}.\text{H}.$	22
Nonyne-3 ol-2	$\text{C}^8\text{H}^{11}.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CHOH}.\text{CH}_3$	32
Méthyl-2 nonyne-3 ol-2	$\text{C}^8\text{H}^{11}.\text{C} \equiv \text{C}.\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \rightarrow \text{OH} \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array}$	51

TABLEAU II

Nom du corps	Formule	Page
Cyclopentylacétylène . . .	$C^5H^9.C \equiv CH$. . .	19
Cyclopentyl-1 propyne-1 . . .	$C^5H^9.C \equiv C.CH^3$. . .	20
Cyclopentyl-3 propyne 1 . . .	$C^5H^9.CH^2.C \equiv CH$. . .	21
Cyclopentyl-1 butyne-2 . . .	$C^5H^9.CH^2.C \equiv CH^3$. . .	22
Cyclohexyl-1 propyne-1 . . .	$C^6H^{11}.C \equiv C.CH^3$. . .	22
Cyclopentyl-4 butyne-2 ol-1 . . .	$C^5H^9.CH^2.C \equiv C.CH^2OH$. . .	30
Cyclohexyl-4 butyne-2 ol-1 . . .	$C^6H^{11}.CH^2.C \equiv C.CH^2OH$. . .	30
Décyne-3 ol-2 . . .	$C^8H^{13}.C \equiv C.CHOH.CH^3$. . .	32
Cyclopentyl 5 pentyne-3 ol-2 . . .	$C^5H^9.CH^2.C \equiv C.CHOH.CH^3$. . .	33
Cyclohexyl-5 pentyne-3 ol-2 . . .	$C^6H^{11}.CH^2.C \equiv C.CHOH.CH^3$. . .	33
Cyclohexyl-4 butyne-3 ol-2 . . .	$C^6H^{11}.C \equiv C.CHOH.CH^3$. . .	34
Méthoxy-1 octyne-2 . . .	$C^5H^{11}.C \equiv C.CH^2OCH^3$. . .	40
Méthoxy-1 nonyne-2 . . .	$C^6H^{13}.C \equiv C.CH^2OCH^3$. . .	41
Méthoxy-1 cyclohexyl-4 butyne-1 . . .	$C^6H^{11}.CH^2.C \equiv C.CH^2OCH^3$. . .	42
Méthoxy-1 cyclopentyl-4 butyne-1 . . .	$C^5H^9.CH^2.C \equiv C.CH^2OCH^3$. . .	42
Méthoxy-1 phényl-3 propyne 2 . . .	$C^6H^5.C \equiv C.CH^2OCH^3$. . .	43
Méthoxy-2 nonyne-3 . . .	$C^5H^{11}.C \equiv C.CH(OCH^3).CH^3$. . .	43
Méthoxy-2 cyclopentyl 5 pentyne-3 . . .	$C^5H^9.CH^2.C \equiv C.CH(OCH^3).CH^3$. . .	43
Méthoxy-2 cyclohexyl-5 pentyne-3 . . .	$C^6H^{11}.CH^2.C \equiv C.CH(OCH^3).CH^3$. . .	44
Méthoxy-2 phényl-4 butyne-3 . . .	$C^6H^5.C \equiv C.CH(OCH^3).CH^3$. . .	44
Cyclohexyl-5 méthyl-3 pentyne-3 ol-2 . . .	$C^6H^{11}.CH^2.C \equiv C.C \begin{cases} CH^3 \\ OH \\ CH^3 \end{cases}$. . .	53
Méthyl-3 décyne-4 ol-3 . . .	$C^8H^{14}.C \equiv C.C \begin{cases} C^2H^5 \\ OH \\ CH^3 \\ CH^3 \end{cases}$. . .	55
Méthoxy-2 méthyl-2 nonyne-3 . . .	$C^5H^{11}.C \equiv C.C \begin{cases} CH^3 \\ OCH^3 \\ CH^3 \end{cases}$. . .	55
Méthoxy-2 cyclohexyl-5 méthyl-2 pentyne-3 . . .	$C^6H^{11}.CH^2.C \equiv C.C \begin{cases} CH^3 \\ OCH^3 \\ CH^3 \end{cases}$. . .	56
Méthoxy-3 méthyl-3 décyne-4 . . .	$C^8H^{14}.C \equiv C.C \begin{cases} C^2H^5 \\ OCH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{cases}$. . .	56
Méthoxy-2 phényl-4 méthyl-2 butyne-3 . . .	$C^6H^5.C \equiv C.C \begin{cases} CH^3 \\ OCH^3 \\ CH^3 \end{cases}$. . .	56
Cyclopentyl-3 bromo-2 propène-1 . . .	$C^5H^9.CH^2.CBr = CH^2$. . .	21

BIBLIOGRAPHIE

1. BOURGUEL et DAURE. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **47** (1930), 1349.
2. LESPIEAU, BOURGUEL et DAURE. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **47** (1930), 1365.
3. DAURE. — *Thèse Paris*, 1929.
4. BOURGUEL. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **53** (1932), 469.
5. BOURGUEL, GREDY et PIAUX. — *C. R.*, **195** (1932), 129.
6. VAN RISSEGHEN, GREDY et PIAUX. — *C. R.*, **196** (1933), 938.
7. GREDY et PIAUX. — *C. R.*, **198** (1934), 1255.
8. TRUCHET. — *Thèse Paris*, 1931.
9. LESPIEAU, BOURGUEL et WAKEMAN. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **51** (1932), 400.
10. KAYSER. — *Handbuch der Sepktroskopie*.
11. IOZITSCH. — *C. Z.*, **1** (1897), 1012.
12. BOURGUEL. — *Ann. de Chimie* [10], **3** (1925), 332.
13. BÉHAL. — *Ann. de Chimie* [6], **15** (1888), 427.
14. BOURGUEL et DAURE. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **47** (1930), 1360 et 1363.
15. TRUCHET. — *Ann. de Chimie* [10], **16** (1931), 402.
16. BOURGUEL. — *C. R.*, **194** (1932), 1736.
17. PIAUX. — *C. R.*, **199** (1934), 66.
18. EDWARDS et EMMET REID. — *J. Am. Chem. Soc.*, **52** (1930), 3255.
19. NENITZESCU et CANTUNIARI. — *Ber. der. Ch.*, **65** (1932), 807.
20. BOURGUEL. — *Thèse Paris*, 1925.
21. BOURGUEL. — *Ann. de Chimie* [10], **3** (1925), 195.
22. DARZENS et ROST. — *C. R.*, **149** (1909), 682.
23. BOURGUEL. — *Ann. de Chimie* [10], **3** (1925), 231.
24. BOURGUEL. — *Ann. de Chimie* [10], **3** (1925), 361.
25. IOZITSCH. — *Bull. Soc. Chim.*, **6** (1909), 98.
26. MOUREU. — *Bull. Soc. Chim.*, **27** (1902), 360.
27. LESPIEAU. — *C. R.*, **173** (1921), 1367.
28. LESPIEAU. — *C. R.*, **181**, 557 et **180** (1925), 442.
29. VAN RISSEGHEN. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **42** (1933), 233.
30. IOZITSCH. — *Bull. Soc. Chim.* [3], **28**, 923.

31. RUPE, MESSNER et KAMBLI. — *Helv. Chim. Acta*, **11** (1928), 449.
 32. WILLEMART. — *Ann. de Chimie* [10], **12** (1929), 357.
 33. KOHLRAUSCH. — *Der Smekal-Raman Effekt*, 230.
 34. GODCHOT, CANALS et CAUQUIL. — *C. R.*, **194** (1932), 1574.
 35. GODCHOT, CANALS et CAUQUIL. — *C. R.*, **194** (1932), 176.
 36. BOURGUEL et PIAUX. — *Bull. Soc. Chim.*, **51** (1932), 1041.
 37. INGOLD. — *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (1924), 1528.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
 CHAPITRE PREMIER. — Etude des carbures de formule	
$R - C \equiv C - R'$ (R et $R' \neq CH_3$)	7
Montage spectrographique	7
Spectres Raman des carbures $R.C \equiv C.R'$	10
 CHAPITRE II. — Carbures acétyléniques méthyl-substitués.	
Préparation des carbures	13
Spectres Raman	15
 CHAPITRE III. — Carbures acétyléniques de la série cyclanique	
Préparation des carbures	19
Comparaison des propriétés physiques de ces divers carbures.	24
Spectres Raman	25
 CHAPITRE IV. — Alcools acétyléniques primaires et secondaires	
Préparation des alcools primaires	29
Préparation des alcools secondaires	31
Spectres Raman	35
 CHAPITRE V. — Éthers-oxydes acétyléniques dérivés des alcools précédents	
Préparation des éthers-oxydes.	40
Remarque sur leurs propriétés physiques	44
Spectres Raman	45

APPLICATION DE LA SPECTROGRAPHIE RAMAN 83

CHAPITRE VI. — <i>Quelques acétyléniques à fonctions variées.</i>	50
Préparation de quelques alcools tertiaires	51
Spectres Raman	57
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	65
Raies caractéristiques du noyau phényle	66
Raies caractéristiques du cyclopentyle	67
Raies caractéristiques du cyclohexyle	68
Raies caractéristiques des acétyléniques vrais.	70
Raies caractéristiques des acétyléniques méthyl-substitués	71
Etude des raies de la région 2 200-2 300	72
TABLE DES PRODUITS	78
BIBLIOGRAPHIE	80

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Le deutérium

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 18 Janvier 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

